

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 235, Heft 3

19. Februar 1938

Die Säure- und Basenkatalyse bei der Reaktion zwischen Dialkylphosphiten und Jod

Von PAUL NYLÉN

Mit 9 Abbildungen im Text

Der phosphorigen Säure und ihren Dialkylestern erteilt man bekanntlich aus mehreren Gründen¹⁾ die Strukturformel: $\text{H} \cdot \text{PO}(\text{OR})_2$ mit koordinativ vierwertigem Phosphor und mit einem direkt an Phosphor gebundenen Wasserstoffatom. Die Dialkylester stellen leicht zugängliche, in Wasser lösliche Flüssigkeiten dar, deren Reaktionsfähigkeit gegen Oxydationsmittel, gemäß ihrem koordinativ gesättigten Charakter (vollständiges Oktett), wenig hervortretend ist, im Vergleich z. B. mit den sog. Volleestern $\text{P}(\text{OR})_3$ des dreiwertigen Phosphors. In wäßriger Lösung reagieren jedoch die Dialkylphosphite unter gewissen, unten näher angegebenen Umständen mit Halogenen. Es wird im folgenden gezeigt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei dieser Reaktion eine Umlagerung ist, und es liegt nahe anzunehmen, daß dabei unter Verschiebung des direkt am Phosphor gebundenen Wasserstoffatoms eine koordinativ dreiwertige Verbindung entsteht, die schnell Halogen addiert. Das Additionsprodukt dürfte ebenfalls schnell hydrolysiert werden und als Endprodukt würde man den unter den obwaltenden Versuchsbedingungen schwer faßbaren Dialkylester der Orthophosphorsäure erhalten. Mehrere präparative Versuche, das Endprodukt bei der Umsetzung mit Jod zu isolieren, waren erfolglos.

Eine prototrope Umlagerung kann nach den allgemein herrschenden Ansichten nur unter Mitwirkung eines Säure-Basesystems stattfinden, d. h. unter Abgabe bzw. Aufnahme von Protonen. In Übereinstimmung hiermit wurde bei der Reaktion zwischen den Dialkylphosphiten und Jod eine ausgesprochene Basenkatalyse sowie eine nicht so stark hervortretende Säurekatalyse festgestellt. Die nähere Erforschung dieser Katalyse ist der Zweck der vorliegenden

¹⁾ A. ARBUSOW, Chem. Zbl. 1906. II, 748, 1639; J. prakt. Chem. 130 (1931), 114; O. STELLING, Diss., Lund 1927; P. NYLÉN, Diss., Upsala 1930.

Mitteilung. Einige Messungen beim Äthylderivat sind schon früher veröffentlicht worden¹⁾.

Präparatives

Die Dialkylphosphite wurden durch Umsatz des betreffenden Alkohols (wasserfrei) mit Phosphortrichlorid dargestellt und durch wiederholte Vakuumdestillation in einer N₂-Atmosphäre gereinigt. Für die kinetischen Versuche wurde eine chlorfreie, ohne Siedepunktsintervall übergehende Mittelfraktion angewendet.

Die zur Herstellung der Pufferlösungen angewandten Substanzen müssen selbstverständlich hohen Ansprüchen an Reinheit genügen, vor allem müssen sie frei von reduzierenden Substanzen sein. Es wurden die reinsten Präparate des Handels angewandt, die meistens einer weiteren geeigneten Reinigung unterzogen wurden.

Methodisches

Gewöhnlich wurde von dem betreffenden Ester eine Stammlösung bereitet durch Abpipettieren einer geeigneten Menge Ester in einen Meßkolben mit Wasser und Auffüllen bis zur Marke. Ein passendes Volumen dieser Stammlösung wurde dann in einen Meßkolben mit entsprechend verdünnter und temperierter Pufferlösung nebst Jodlösung gefüllt und mit Wasser bis zur Marke versetzt. Zur Analyse wurden die Proben in einen Erlenmeyerkolben gebracht, der vorher mit kaltem Wasser (wenn nötig Eiswasser) nebst einer geeigneten Menge Säure oder Base zur Abstumpfung der Katalysewirkung der Puffersubstanzen beschickt war. Die Reaktion wurde dadurch unterbrochen, und man kann ruhig mit Thiosulfatlösung (0,01- oder 0,02-n) titrieren.

Als Reaktionsbeginn wurde für die langsamer verlaufenden Umsetzungen der Zeitpunkt der ersten Probeentnahme betrachtet, für die schnell verlaufenden der Zeitpunkt des Vermischens. Den Anfangstiter ermittelt man im letzten Falle durch eine Blindprobe mit Jod- und Pufferlösung, aber ohne Ester.

Das Erreichen des Endpunktes beschleunigt man zweckmäßig durch Versetzen einer Probe mit sekundärem Natriumphosphat in solchen Mengen, daß das pH über 6 steigt. Die Reaktion geht dann schnell zu Ende, und man kann nach 1–2 Stunden mit Thiosulfat titrieren (Säuerung mit HCl).

Für die sehr schnell verlaufenden Umsetzungen in Lösungen von Kakodylsäure und sekundärem Phosphat wurde die Methodik von JUNELL²⁾ benutzt.

Meistens wurde die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante nach der Formel $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ berechnet. Diese bietet den Vorteil, daß ein in vielen Fällen auftretender Gang der Konstante deutlicher in Erscheinung tritt als bei der Berechnungsmethode von SCHMID³⁾ oder nach der graphischen Methode. In den Fällen, wo der Gang der Konstanten minimal ist, wurde zum Vergleich bisweilen

¹⁾ P. NYLÉN, Diss., Upsala 1930, S. 201.

²⁾ R. JUNELL, Diss., Upsala 1935.

³⁾ G. SCHMID, Z. physik. Chem. 119 (1926), 8.

auch die Konstante graphisch ermittelt. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Berechnungsmethoden ist zufriedenstellend (vgl. Tabelle 6).

Die Zeit t wurde immer in Minuten ausgedrückt und k mit natürlichen Logarithmen berechnet.

In den untenstehenden Tabellen und Abbildungen bedeutet

a die Anfangskonzentration des Dialkylphosphits;

b den totalen Gehalt an titrierbarem Jod, also die Summe $[J_2] + [J_3]$;

x die zur Zeit t umgesetzte Menge;

c die Konzentration des Kaliumjodids, alles in Mol pro Liter.

Kinetische Belege für die Annahme einer Umlagerung

Der experimentelle Beweis dafür, daß bei der Umsetzung von Dialkylphosphiten mit Jod die Primärstufe eine Umlagerung in eine gegen Jod reaktionsfähige Form ist, wurde in üblicher Weise auf zweierlei Art geführt. Erstens erwies sich die Reaktionsgeschwindigkeit unter gewissen Umständen unabhängig von der Jodkonzentration. Wenn die Konzentration des Jods größer als die des Esters gewählt ist, und wenn weiter die Pufferung des Systems genügend groß ist, damit die Zusammensetzung des Puffers sich nicht merkbar ändert, dann erhält man während des ganzen Reaktionsablaufs gute unimolekulare Geschwindigkeitskonstanten, deren Zahlenwerte unabhängig von der Anfangskonzentration des Jods sind. In einer früheren Arbeit sind einige Beispiele dafür in verschiedenen Puffern bezüglich des Äthylesters angeführt. Hier mögen nur einige Belege für die anderen Ester angeführt werden, Tabelle 1.

Tabelle 1

Die unimolekulare Konstante in 0,1 n-Essigsäure + 0,2 m-Na-acetat bei 20°. Esterkonzentration $\sim 0,0034$.

	$b = 0,0099$ $c = 0,1; [KCl] = 0,7$	$b = 0,0198$ $c = 0,13; KCl = 0,67$
Methyl-ester	0,102	0,106
n-Propyl-ester	0,0137	0,0138
iso-Propyl-ester	0,00267	0,00263

Aber auch bei großem Überschuß von Ester im Vergleich mit Jod ist die Anfangsgeschwindigkeit unabhängig von der Jodmenge, wie aus einigen in Abb. 1 graphisch wiedergegebenen Versuchen hervorgeht.

Die Frage, in welcher Form das Jod reagiert, ob als J_2 -Molekül oder als Trijodion J_3^- oder in beiden Formen, ist für das Studium der

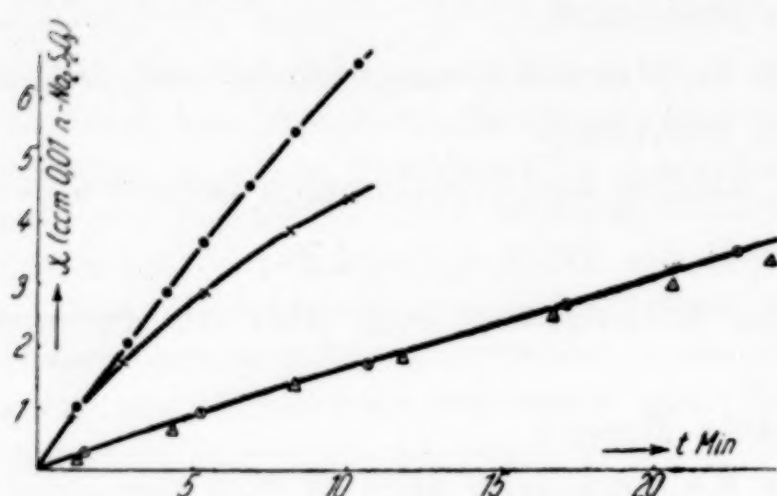


Abb. 1. Diäthylphosphit:

$a = 0,11$; $c = 0,05$; 0°

\times 0,1 n-HAc + 0,1 m-NaAc; $b = 0,00125$

\cdot 0,1 n-HAc + 0,1 m-NaAc; $b = 0,0025$

\triangle 0,1 n-HCl; $b = 0,00125$

\odot 0,1 n-HCl; $b = 0,0025$

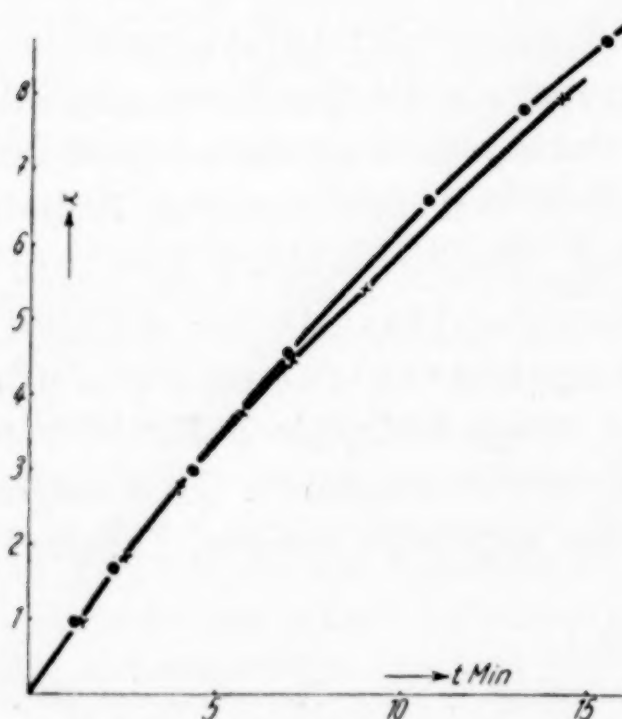


Abb. 2. Diäthylphosphit:

$a = 0,11$; $b = 0,0025$; 0°

Puffer: 0,1 n-HAc + 0,1 m-NaAc

\cdot $c = 0,015$; $[KCl] = 0,985$

\times $c = 0,205$; $[KCl] = 0,795$

prototropen Umlagerung von untergeordneter Bedeutung, doch sei in diesem Zusammenhang bemerkt, daß geeignete Versuche — große Konzentration von Ester im Vergleich mit Jod und große Variation der Jodkonzentration — dafür sprechen, daß das Jod hauptsächlich als Trijodion reagiert. Als Beleg hierfür sei auf den Versuch in Abb. 2 hingewiesen. Durch Zusatz von KJ wurde die

J_2 -Konzentration etwa im Verhältnis 14:1 verkleinert, während die Veränderung von $[J_3^-]$ klein ist; die dadurch bewirkte Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit ist unbedeutend (vergleiche damit die Versuche mit Acetatpuffer in Abb. 1).

Ein zweiter und vielleicht noch überzeugenderer Beweis für das Vorhandensein einer Umlagerung liegt darin, daß auch in Versuchen mit Brom anstatt Jod und KBr anstatt KJ unter sonst unveränderten Bedingungen die für eine Reaktion erster Ordnung berechnete Konstante mit der bei den Jodversuchen erhaltenen übereinstimmt, Tabelle 2 (S. 165).

Elektrolytwirkung

Von vornherein läßt sich vermuten, daß eine Reaktion von diesem Typus einen geringen Salzeffekt zeigen wird. Da man genötigt ist, in ziemlich konzentrierten Pufferlösungen zu arbeiten, muß man

Tabelle 2 a
Diäthylphosphit $\sim 0,0029$
[HCl] = 0,1

$b = 0,00790$ $c = 0,1$			$[\text{Br}_2] + [\text{Br}_3^-] = 0,00782$ $[\text{KBr}] = 0,1$		
t	$a - x$	$k \cdot 10^3$	t	$a - x$	$k \cdot 10^3$
0	11,91	—	0	11,67	—
27,18	11,06	2,73	41,7	10,47	2,61
50,0	10,41	2,69	69,7	9,65	2,73
79,75	9,58	2,73	123,8	8,32	2,73
134,0	8,25	2,74	166,7	7,24	2,86
175,7	7,36	2,74	197,1	6,83	2,72
206,4	6,83	2,70			

Tabelle 2 b
iso-Propylphosphit $\sim 0,0019$
0,1 n-HAc + 0,1 m-NaAc

$b = 0,0079$ $c = 0,1$			$[\text{Br}_2] + [\text{Br}_3^-] = 0,00785$ $[\text{KBr}] = 0,1$		
t	$a - x$	$k \cdot 10^3$	t	$a - x$	$k \cdot 10^3$
0	7,50	—	0	7,35	—
177,4	5,84	1,41	170	5,84	1,35
254	5,30	1,37	246	5,20	1,40
352	4,62	1,38	345	4,60	1,36

Tabelle 2 c
n-Butylphosphit $\sim 0,0015$
0,1 n-HAc + 0,1 m-NaAc

$b = 0,00785$ $c = 0,1$			$[\text{Br}_2] + [\text{Br}_3^-] = 0,0078$ $[\text{KBr}] = 0,1$		
t	$a - x$	$k \cdot 10^3$	t	$a - x$	$k \cdot 10^3$
0	5,95	—	0	5,72	—
25	5,00	6,95	55,3	3,86	7,11
68,9	3,70	6,90	76,5	3,32	7,10
92	3,14	6,94	98,5	2,89	6,93
114	2,70	6,93			

sich damit begnügen, experimentell zu prüfen, inwieweit die in Betracht kommenden Veränderungen der Elektrolytkonzentration etwaige Salzeffekte hervorrufen. Nun beträgt die Veränderung der Elektrolytkonzentration in den folgenden Versuchen höchstens 0,2—0,3 m, die dadurch bewirkte Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten ist, wie Tabelle 3 zeigt, geringfügig, sie übersteigt nicht die Versuchsfehler und kann daher vernachlässigt werden.

Tabelle 3
Diäthylphosphit. 20°

[HCl]	[NaCl]	$k_{\text{uni}} \cdot 10^3$	[HAc]	[NaAc]	[NaCl]	$k_{\text{uni}} \cdot 10^3$
0,2	—	5,4	0,2	0,1	—	10,4
0,2	0,4	5,5	0,2	0,1	0,2	10,2
			0,2	0,1	0,5	9,9

[HAc]	[NaAc]	[NaCl]	Dimethylphosphit	Di-n-propylphosphit
0,1	0,05	—	$2,72 \cdot 10^{-2}$	$3,78 \cdot 10^{-3}$
0,1	0,05	0,05	$2,71 \cdot 10^{-2}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$
0,1	0,05	0,1	$2,71 \cdot 10^{-2}$	$3,76 \cdot 10^{-3}$
0,1	0,05	0,25	$2,70 \cdot 10^{-2}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$

Wie oben erwähnt, erhält man eine gute unimolekulare Konstante für den ganzen Reaktionsablauf, wenn Jod im Überschuß im Vergleich zum Ester angewandt wird. Dies hat auch den Vorteil, daß man bequem und genau den Endpunkt der Umsetzung titrimetrisch bestimmen kann (vgl. S. 162). Gewöhnlich wurde folgende Konzentration der Reaktionsteilnehmer verwendet:

Ester: 0,0025—0,003; Jod ($[J_2] + [J_3^-]$): 0,008—0,01; KJ: 0,1, alles in Mol pro Liter.

Die katalytische Wirkung der Hydroxoniumionen

Die Wirkung der Wasserstoffionen auf die tautomere Umlagerung wurde in salzsauren Lösungen studiert. Ein paar vollständige Meßreihen sind in Tabelle 4 wiedergegeben. x bedeutet hier wie immer in dieser Arbeit die umgesetzte Menge Jod, k_1 die daraus direkt berechnete Konstante der betreffenden Reaktion erster Ordnung. Man findet, daß k_1 in allen Reihen, namentlich in denen mit höherer Salzsäurekonzentration (n), mit der Zeit abnimmt.

Tabelle 4
Diäthylphosphit. 20°
 $n = 0,1$ $a = 0,006$
 $\varphi = 0,17$ $b = 0,03$
 $c = 0,2$

t	x ccm 0,02 n- S ₂ O ₃ ''	y ccm 0,01 n- As ₂ O ₃	$k_1 \cdot 10^3$	$\frac{x}{y}$	$x \cdot 10^5$ in Mol/Liter	$k' \cdot 10^3$
37,3	0,63	0,22	2,87	2,86	63	3,69
76,3	1,21	0,42	2,84	2,88	121	3,67
118	1,77	0,59	2,84	3,00	177	3,69
185	2,49	0,86	2,77	2,90	249	3,66
244	3,04	—	2,75	—	304	3,69
351	3,76	1,26	2,66	2,99	376	3,70
588	4,65	1,50	2,35	3,11	465	3,69
∞	6,21					3,69

(sog. Enolform) führt. Selbstverständlich können viele von den angeführten Vorgängen in mehreren Stufen verlaufen. Z. B. bei IIa primär Addition von Jod und dann Abspaltung von HJ (vgl. oben). Bei IIb primär Addition von Wasser bzw. H^+ und dann Abspaltung von ROH, usw.

Die Annahme, daß die Verseifung ausschließlich über I—IIb geht, steht mit folgenden Überlegungen im Widerspruch. Die Geschwindigkeitskonstante für die tautomere Umlagerung ist etwa 4—8-mal größer als die Hydrolysenkonstante (bei derselben Wasserstoffionenkonzentration und Temperatur). Wenn auch die Verseifung über die Enolform des Esters verlaufen würde, müßte man — bei Abwesenheit von Jod — ein deutliches Sinken im Zahlenwert der Hydrolysenkonstante mit der Zeit beobachten, was jedoch nicht der Fall ist¹⁾. Weiter verläuft IIa unvergleichbar schneller als IIb. Bei Gegenwart von Jod würde somit die Enolform praktisch quantitativ von Jod abgefangen werden, und die Estersäure würde in der Reaktionsmischung nicht auftreten, was im Widerspruch mit den unten angeführten Titrationsversuchen mit Arsenitlösung steht. Es ist also berechtigt, IIb gegen IIa zu vernachlässigen. Weiter kann man die im Vergleich mit III und IV sehr langsam verlaufende Hydrolyse V und ihre Folgereaktion VI gänzlich außer acht lassen. Ein näherer Vergleich von IV mit I und III zeigt, daß es für alle Ester in erster Annäherung berechtigt ist — wenigstens in der anfänglichen Phase der Jodumsetzung — IV zu vernachlässigen. Es bleiben also als Hauptstufen nur I, IIa und III. Von diesen verläuft unter den hier gewählten Versuchsbedingungen IIa praktisch momentan im Vergleich mit I, der also für den ganzen Jodverbrauch (x) geschwindigkeitsbestimmend ist.

Bezeichnen wir die durch Verseifung verschwundene Menge Diester mit y , so soll nach dem von WEGSCHEIDER für Simultanreaktionen angegebenen Kriterium das Verhältnis x/y konstant und unabhängig von der Zeit sein. Die Forderung ist in diesem Falle einer experimentellen Prüfung zugänglich. Macht man nämlich eine entnommene Probe alkalisch, am besten mit sekundärem Phosphat, so erfolgt der Umsatz des Esters mit Jod im Vergleich mit der Verseifung sehr schnell, und die Zurücktitation mit arseniger Säure ergibt nun die im Zeitpunkte der Probeentnahme vorhandene Menge unverseiften Dialkylphosphits. Der Verbrauch an Thiosulfat nimmt mit der Zeit ab, der an Arsenit nimmt zu.

¹⁾ P. NYLÉN, Svensk kem. Tidskr. 49 (1937), 33.

Die Zahlenwerte in der Kolumne x/y der Tabelle 4 lassen nun erkennen, daß WEGSCHEIDERS Kriterium ziemlich gut erfüllt ist. Große Genauigkeit ist unter anderem deshalb nicht zu erwarten, weil der Arsenitverbrauch im ganzen zwar groß ist, sich aber von Titration zu Titration nur wenig ändert.

Wir wollen nun das Zeitgesetz der Wasserstoffionenkatalyse für das vereinfachte Schema I—IIa und III aufstellen und rechnen dann mit einer von Wasserstoffionen katalysierten Reaktion und mit einer spontanen Reaktion, und zwar sowohl bei der tautomeren Umlagerung als auch bei der Verseifung; die Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffionenkatalyse, bezogen auf $[H^+] = 1$, bezeichnen wir bei der Umlagerung mit ${}_Jk_H$, bei der sauren Verseifung mit ${}_sk_H$, die Konstanten der spontanen Reaktion mit ${}_Jk_w$ bzw. ${}_sk_w$.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Wasserstoffionenkonzentration mit der Zeit zunimmt: bei der Umlagerung durch Bildung der Jodwasserstoffsäure und einer Estersäure, bei der Verseifung durch Bildung einer Estersäure. Die von den Estersäuren hervorgerufene Erhöhung kann für die hier vorliegenden Fälle vernachlässigt werden. Im ersten Falle entstehen bei Reaktion von einem Molekül Jod mit dem Ester zwei Moleküle HJ.

Nach der Zeit t seien x Mol Jod umgesetzt und gleichzeitig y Mol Estersäure gebildet: die unveränderte Menge inaktiver Ester beträgt dann $a - x - y$ Mol. Wenn n die Konzentration der Salzsäure bezeichnet, beträgt somit die Wasserstoffionenkonzentration zur Zeit $tn + 2x$. Für die beiden Reaktionsstufen I und III gelten folglich die Zeitgesetze

$$\frac{dx}{dt} = {}_Jk_H(n + 2x)(a - x - y) + {}_Jk_w(a - x - y), \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = {}_sk_H(n + 2x)(a - x - y) + {}_sk_w(a - x - y).$$

Durch Division der beiden Gleichungen ergibt sich

$$\frac{dy}{dx} = \frac{{}_sk_H(n + 2x) + {}_sk_w}{{}_Jk_H(n + 2x) + {}_Jk_w}. \quad (2)$$

In der anfänglichen Phase der Reaktion, wo $2x$ im Verhältnis zu n klein ist, kann man in erster Annäherung¹⁾

¹⁾ Streng genommen ist also WEGSCHEIDER's Kriterium nicht exakt gültig. Daß sich die experimentellen Daten dieser Forderung trotzdem ziemlich gut anpassen, beruht teils darauf, daß das zweite Glied im Zähler und Nenner des Ausdrucks (2) klein ist im Vergleich mit dem ersten, teils darauf, daß der zeitabhängige Faktor $-n + 2x$ sowohl im Zähler als im Nenner derselbe ist.

$$\frac{d y}{d x} = \frac{{}_s k_H \cdot n + {}_s k_w}{j k_H \cdot n + j k_w}$$

setzen, und es ergibt sich dann

$$\frac{y}{x} = \frac{{}_s k_H \cdot n + {}_s k_w}{j k_H \cdot n + j k_w}.$$

Wenn wir der Kürze halber

$$\frac{{}_s k_H \cdot n + {}_s k_w}{j k_H \cdot n + j k_w} = \varphi$$

setzen, ergibt sich

$$y = x \cdot \varphi.$$

Zur Ermittlung von $j k_H \cdot n + j k_w$ benutzt man die aus den Versuchen direkt berechneten monomolekularen Konstanten (k_1 in Tabelle 4), oder falls diese mit der Zeit beträchtlich abnehmen, die auf den Reaktionsbeginn extrapolierten Werte. Der Ausdruck ${}_s k_H \cdot n + {}_s k_w$ wurde in besonderen Verseifungsversuchen bei den betreffenden Salzsäurekonzentrationen bestimmt.

Durch Einsetzen des obigen Ausdrucks für y in (1) erhält man nach geeigneter Umformung

$$\frac{d x}{d t} = j k_H \left(n + \frac{j k_w}{j k_H} + 2 x \right) [a - x(1 + \varphi)].$$

Die Integration dieser Differentialgleichung ergibt

$$k' = j k_H [(1 + \varphi) n + 2 a] + j k_w (1 + \varphi) =$$

$$= \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a - x(1 + \varphi)} \cdot \frac{n + \frac{j k_w}{j k_H} + 2 x}{n + \frac{j k_w}{j k_H}} \right).$$

Die linke Seite dieser Gleichung stellt eine Konstante dar, die mit k' bezeichnet wird.

Bei Berechnung des logarithmischen Ausdrucks auf der rechten Seite wurden für das Korrektionsglied $\frac{j k_w}{j k_H}$ vorläufige Werte der beiden Konstanten benutzt. Die Werte in der rechten Kolumne der Tabelle 4 lassen erkennen, daß sich die Verhältnisse durch die letzte Formel gut wiedergeben lassen.

Die beiden Geschwindigkeitskonstanten $j k_H$ und $j k_w$ lassen sich aus der Gleichung

$$\frac{k'}{1 + \varphi} = j k_H \left(n + \frac{2 a}{1 + \varphi} \right) + j k_w$$

bei bekannten k' , φ , n und $2a$ am einfachsten graphisch ermitteln. Wie aus Abb. 3 und 4 ersichtlich ist, liegen die Punkte auf einer Geraden. Aus der Neigung der Geraden und aus ihrem Abschnitt

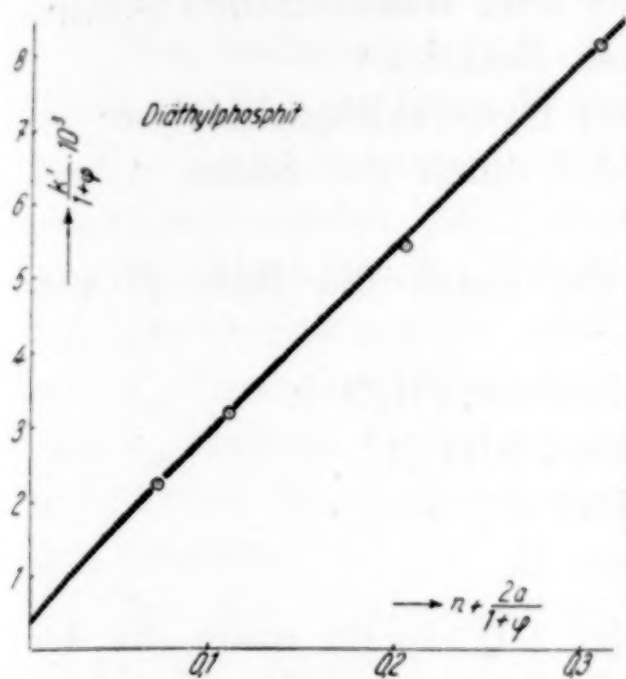


Abb. 3

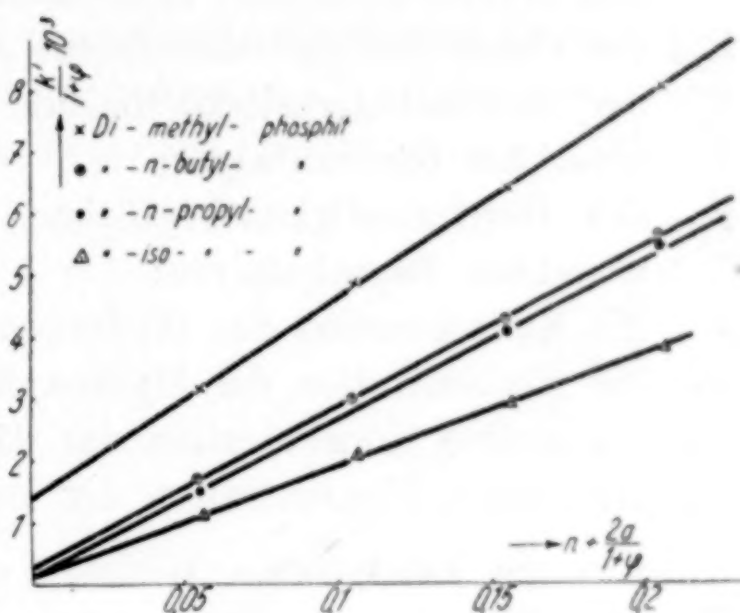


Abb. 4

auf der Ordinatenachse erhält man die in Tabelle 5 angeführten Koeffizienten Jk_H und Jk_W .

Tabelle 5
20°

Ester	$Jk_H \cdot 10^2$	$Jk_W \cdot 10^3$
Di-methyl-phosphit . . .	3,2	1,4
Di-äthyl-phosphit . . .	2,5	0,4
Di-n-propyl-phosphit . . .	2,5	0,2
Di-iso-propyl-phosphit . .	1,8	0,1
Di-n-butyl-phosphit . . .	2,6	0,3

Die Ermittlung der Katalysekoeffizienten in Säure-Basensystemen

Bei den früheren kinetischen Messungen mit Diäthylphosphit schien die Wirkung der Hydroxylionen von so kleinem Betrag im Vergleich mit den übrigen Katalysatoren der verwendeten Säure-Basensysteme zu sein, daß sie vernachlässigt wurde. Bei späteren Versuchen mit etwas höherer OH-Ionenkonzentration zeigte es sich jedoch, daß die OH-Katalyse sich auch z. B. in Acetatpuffer bemerkbar macht, wenigstens als ein Korrektionsglied.

Die experimentell bestimmte unimolekulare Geschwindigkeitskonstante k setzt sich in dem allgemeinen Fall aus folgenden Gliedern zusammen:

$$k = k_w + k_H \cdot h + k_{OH} \cdot oh + k_A \cdot C_A + k_B \cdot C_B. \quad (3)$$

Es bedeutet:

- k_w der unimolekulare Geschwindigkeitskoeffizient der spontanen Wasserreaktion;
 k_H der Geschwindigkeitskoeffizient der vom Wasserstoffion (eigentlich Hydroxoniumion) katalysierten Reaktion;
 k_{OH} der Geschwindigkeitskoeffizient der Hydroxylionenkatalyse;
 k_A der Geschwindigkeitskoeffizient der durch die Säure A verursachten Säurekatalyse;
 k_B der Geschwindigkeitskoeffizient der durch die Base B verursachten Basenkatalyse;
 h die Konzentration des Hydroxoniumions, $[H_3O^+]$;
 oh die Konzentration des Hydroxylions, $[OH^-]$;
 C_A die molare Konzentration der Säure A ;
 C_B die molare Konzentration der Base B .

Um die katalytische Wirkung der OH^- -Ionen sowie die der Wasserstoffionen und die spontane Reaktion von den Katalyseeffekten der verwendeten Säure und ihres Anions abzusondern, wurde in den Versuchen mit Jodessigsäure, Glykolsäure, Essigsäure und Propionsäure folgender Weg eingeschlagen, für den wir die Messungen mit Diisopropylphosphit in Acetatpuffer als Beispiel anführen, Tabelle 6. Die Konzentration der katalysierenden Säure und ihres Anions wurde hier so groß im Vergleich mit der Esterkonzentration gewählt, daß die Veränderung des Puffersystems während der ersten Hälfte des Reaktionsablaufes geringfügig ist, und in Übereinstimmung hiermit erhält man auch eine gute unimolekulare Konstante ohne deutlich bemerkbaren Gang. Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, ist die Übereinstimmung zwischen der nach der Formel S. 162 berechneten Konstante und der graphisch ermittelten ziemlich gut.

Tabelle 6
Di-iso-propylphosphit. 20°
Acetatpuffer

C_A	C_B	$k = \frac{10^3}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$k \cdot 10^3$ (graph.)	$(k_A \cdot C_A + k_B \cdot C_B) \cdot 10^3$
0,1	0,05	0,92	0,93	0,55
0,1	0,1	1,69	1,70	1,02
0,2	0,1	1,49	1,48	1,10
0,2	0,2	2,74	2,74	2,04

In den Versuchsreihen mit gleichem Verhältnis $\frac{C_A}{C_B}$ liegen annähernd gleiche Wasserstoff- bzw. Hydroxylionenkonzentrationen

vor, und die von diesen beiden Ionen verursachte Katalyse besitzt daher denselben Betrag. Man kann daher im Ausdruck (3) die konstanten Glieder $k_w + k_H \cdot h + k_{OH} \cdot oh$ von der Summe der beiden veränderlichen Glieder graphisch oder algebraisch trennen.

Zur Bestimmung von k_B wurden Versuchsreihen mit gleicher Konzentration an freier Säure ausgewählt; der Wert von $k_A \cdot C_A + k_B \cdot C_B$ (Spalte 6) wird in ein Diagramm gegen C_B aufgetragen, wobei sich Gerade ergeben, durch deren Neigung k_B bestimmt ist (vgl. Abb. 5).

Aus dem Abschnitt der Geraden mit der Ordinatenachse erhält man k_A . In analoger Weise kann man k_A auch aus Versuchsreihen mit gleicher Anionenkonzentration erhalten.

Bei der Zitronensäure ist die OH^- -Katalyse verschwindend klein, hier genügt es, eine kleine Korrektur für die H^+ -Katalyse anzubringen, wonach der Katalysekoeffizient k_B aus Versuchen mit konstanter

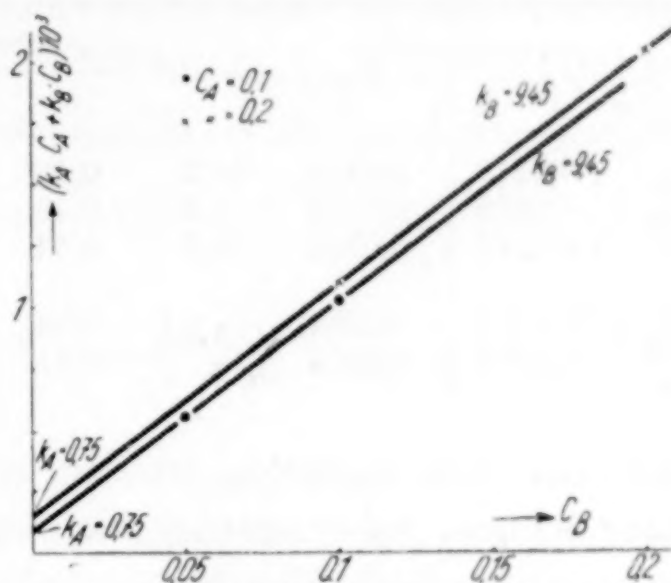


Abb. 5

Säurekonzentration und variierender Anionenkonzentration in üblicher Weise graphisch ermittelt werden kann. Den Säurekoeffizient k_A erhält man ebenso aus Versuchsreihen mit konstanter Anionenkonzentration und variierender Säurekonzentration.

Bei der Phosphorsäure kann man nicht so einfach wie bei den übrigen Säuren die Konzentration des primären Anions bzw. der freien Säure variieren und gleichzeitig die Konzentration der freien Säure bzw. des Anions konstant halten. Hier wurden diejenigen Werte der beiden Konstanten rechnerisch ausprobiert, welche die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten geben. Dabei ist die direkt beobachtete Geschwindigkeitskonstante zuerst für Wasserstoffionenkatalyse und für spontane Reaktion zu korrigieren. Die Wasserstoffionenaktivität wurde in allen Lösungen elektrometrisch mit der Wasserstoffelektrode gemessen. Bei Umrechnung von Aktivität auf Konzentration wurde der Aktivitätskoeffizient für das Wasserstoffion in KCl-Lösungen nach BJERRUM und UNMACK¹⁾ angewandt.

¹⁾ N. BJERRUM u. AUGUSTA UNMACK, Kongl. Dansk. Vidensk. Selsk., Mat.-fysiske Medd. 9 (1929), 1.

Die Konstanten k_A und k_B für Phosphorsäure sind aus diesen und anderen Gründen ziemlich unsicher ($\pm 10\%$).

In Lösungen von Kakodylsäure sowie von primärem und sekundärem Phosphat macht die OH⁻-Katalyse einen bedeutenden Anteil der gesamten Katalyse aus, dagegen können die Säurekatalyse und die Spontanreaktion ohne Bedenken vernachlässigt

Tabelle 7
Kakodylsäure. 20°

	C_A	C_B	$oh \cdot 10^9$	Methylphosphit			Äthylphosphit		
				k	k_B	k_{OH}	k	k_B	k_{OH}
Inter- pol.	0,0215	0,0185	10,2	0,46	12,0	$4,4 \cdot 10^7$	0,080	2,0	$7,2 \cdot 10^6$
	0,0515	0,0185	4,3	0,41			0,069		
	0,1015	0,0185	2,2	0,32			0,054		
Extra- pol.	0,0761	0,0289	5,0	0,52	10,4	$4,5 \cdot 10^7$	0,090	1,7	$8 \cdot 10^6$
	0,1522	0,0577		0,81			0,141		

werden. Die Reaktion in den beiden erwähnten Medien verläuft sehr schnell, daher wurde, wie oben erwähnt, das von JUNELL ausgearbeitete Meßverfahren, das ein schnelles Ingangsetzen und Abbrechen der Reaktion gestattet, mit gutem Erfolg angewendet.

Die unimolekulare Konstante zeigt hier einen deutlich fallenden Gang, vor allem in Versuchen mit kleiner Anfangskonzentration an Anion. Dies beruht allem Anschein darauf, daß die Anionenkonzentration durch Bildung von HJ während des Reaktionsablaufes abnimmt. Gleichzeitig nimmt auch die Konzentration der Hydroxylionen ab. In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde eine Zeitgleichung aufgestellt, die diese Mengenveränderung der beiden Katalysatoren berücksichtigt. Das Versuchsmaterial scheint mir aber nicht so genau, daß es sich lohnen würde, das ziemlich umständliche Rechenverfahren hier zu verwenden. Durch Extrapolation auf die Zeit Null erhält man jedoch, nach meiner Erfahrung an anderen ähnlichen Fällen, einen ziemlich richtigen Wert der Konstanten.

In mehreren Reihen mit sehr schnellem Reaktionsverlauf erscheint die Extrapolation auf die Zeit Null unsicher, dann erhält man zuverlässigere Werte, wenn man die unimolekulare Konstante für einen bestimmten Grad der Umsetzung interpoliert, und die in diesem Punkte tatsächlich vorhandene Konzentration der Anionen und der OH⁻-Ionen in Rechnung setzt.

¹⁾ P. NYLÉN, Svensk kem. Tidskr. I. c.

Die Wasserstoffionenkonzentration der betreffenden Pufferlösungen wurde potentiometrisch bestimmt, wobei die Lösung anstatt KJ eine damit äquivalente Menge KCl enthielt. Die Messungen wurden direkt oder indirekt auf MICHAELI's Standardacetatmischung bezogen, das p_H in dieser Lösung wurde gleich 4,65 gesetzt. Das zur Berechnung der Hydroxylionenkonzentration erforderliche Ionenprodukt des Wassers wurde der Arbeit von BJERRUM und UNMACK¹⁾ entnommen.

Tabelle 7
Kakodylsäure. 20°

n-Propyl-phosphit			iso-Propylphosphit			n-Butylphosphit		
k	k_B	k_{OH}	k	k_B	k_{OH}	k	k_B	k_{OH}
0,056 0,047 0,036	1,3	$5,3 \cdot 10^6$	0,0087 0,0081 0,0075	0,37	$4 \cdot 10^5$	0,050 0,042 0,037	1,7	$2 \cdot 10^6$
0,066 0,105			0,0124 0,0211			0,059 0,099		

Um eine Vorstellung von der Übereinstimmung der Konstanten k_{OH} und k_H zwischen Versuchsreihen mit verschiedener Anfangskonzentration der Pufferlösung und verschiedener Berechnungsweise zu geben, seien die Messungen in Kakodylsäure angeführt.

In Tabelle 8 findet man die Werte für den Katalysekoeffizient k_{OH} in drei Puffersystemen angeführt, nämlich Kakodylsäure, sekundäres Phosphat und Acetat. Es fällt auf, das k_{OH} für die zwei ersten Systeme im großen und ganzen übereinstimmen, besonders wenn man die Unsicherheit in der Konstantenbestimmung in Betracht zieht. Dagegen sind die k_{OH} -Werte im Acetattuffer für alle Ester durchgehend etwa eine Zehnerpotenz kleiner als in den zwei anderen Puffern.

Bei den Versuchen in Acetattuffer kamen folgende Lösungen zur Verwendung:

0,2 m-NaAc + 0,05 n-HAc
0,1 m-NaAc + 0,025 n-HAc + 0,1 m-NaCl
0,05 m-NaAc + 0,0125 n-HAc + 0,15 m-NaCl

Die zwei letzten Lösungen wurden mit NaCl versetzt, um einer Veränderung der Azidität beim Verdünnen des Puffers entgegenzuwirken — die p_H -Messungen zeigten, daß dies weitgehend erreicht war.

Es muß späteren Versuchen vorbehalten werden, die Ursache der Diskrepanz in den k_{OH} -Werten der verschiedenen Puffersysteme zu erforschen.

¹⁾ N. BJERRUM u. AUGUSTA UNMACK, l. c. S. 99.

Tabelle 8

Säure A	q	p	K_A	Dimethylphosphit		Diäthylphosphit		
				k_B		k_A		k_A
				20°	30°	20°	20°	
H_3O^+	1	1	55			$3,2 \cdot 10^{-2}$		$2,5 \cdot 10^{-1}$
H_3PO_4	2	3	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$		$3 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Zitronensäure . . .	2	3	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$		$0,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$
Jodessigsäure . . .	2	1	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$
Glykolsäure	2	1	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$		$0,13 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Essigsäure	2	1	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$32 \cdot 10^{-2}$	$77 \cdot 10^{-2}$		$9,3 \cdot 10^{-2}$	$0,03 \cdot 10^{-2}$
Propionsäure . . .	2	1	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$40 \cdot 10^{-2}$			$12,0 \cdot 10^{-2}$	
Kakodylsäure . . .	2	1	$7,2 \cdot 10^{-7}$	11			1,8	
$H_2PO_4^-$	3	2	$6,0 \cdot 10^{-8}$	10			2,1	
H_2O { aus Kakodyls. }	1	1	$1,2 \cdot 10^{-16}$	$4,5 \cdot 10^7$			$8 \cdot 10^6$	
„ Phosphat . . . }				$4,4 \cdot 10^7$			$6 \cdot 10^6$	
„ Acetat . . . }				$3 \cdot 10^6$			$4 \cdot 10^5$	

In Tabelle 8 sind die nach den hier kurz skizzierten Methoden ermittelten Katalysekoeffizienten zusammengefaßt.

Diskussion der Ergebnisse

Es wurde ursprünglich beabsichtigt, die Katalyse bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, um dadurch Daten für die Berechnung von Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten zu erhalten. Aus mehreren Gründen konnten aber die Katalysekoeffizienten nicht hinreichend genau ermittelt werden, um eine nach meiner Meinung sichere Grundlage derartiger Berechnungen zu bilden. Es mag hier genügen zu erwähnen, daß gemäß den Messungen bei 20 und 30° die Aktivierungsenergie bei allen Estern von derselben Größenordnung ist, etwa 15—17000 cal. Die beobachtete große Verschiedenheit in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Methyl- und dem Isopropylester wäre somit auf verschieden große Aktionskonstanten zurückzuführen, bei dem Acetation als katalysierende Base ergibt sich die Aktionskonstante für das Methylderivat zu $4 \cdot 10^{11}$ und für das Isopropylderivat zu $2 \cdot 10^{10}$ (bei 20°).

Nach der Katalysetheorie von BRÖNSTED besteht zwischen dem Katalysekoeffizient k_A einer katalysierenden Säure und ihrer Säurestärke K_A ein Zusammenhang, der nach PEDERSEN¹⁾ folgenderweise formuliert werden kann

$$\frac{1}{p} k_A = G \left(\frac{q}{p} K_A \right)^a. \quad (4)$$

Analog gilt für die Basenkatalyse

¹⁾ KAI J. PEDERSEN, Diss., Kopenhagen 1932.

Tabelle 8

Substrat	Di-n-propylphosphit			Di-iso-propylphosphit			Di-n-butylphosphit		
	k_B		k_A	k_B		k_A	k_B		k_A
	20°	30°	20°	20°	30°	20°	20°	30°	20°
$5 \cdot 10^{-3}$			$2,5 \cdot 10^{-2}$			$1,8 \cdot 10^{-2}$			$2,6 \cdot 10^{-2}$
$4 \cdot 10^{-3}$			$2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$		$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$		$2 \cdot 10^{-2}$
$8 \cdot 10^{-3}$			$0,4 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$		$0,3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$		$0,4 \cdot 10^{-2}$
$4 \cdot 10^{-3}$		$6,1 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$						
$4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$			$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$0,09 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$22 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \cdot 10^{-2}$
$0 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$25 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$33 \cdot 10^{-3}$		$60 \cdot 10^{-3}$	$152 \cdot 10^{-3}$	
$0,03 \cdot 10^{-3}$	$50 \cdot 10^{-3}$	$150 \cdot 10^{-3}$		$17 \cdot 10^{-3}$					
				0,32			1,4		
	1,4			0,3			1,4		
	1,6			$6 \cdot 10^5$			$3 \cdot 10^6$		
	$5 \cdot 10^6$			$7 \cdot 10^5$			$3 \cdot 10^6$		
	$4 \cdot 10^6$			$< 2 \cdot 10^4$			$2 \cdot 10^5$		
	$3 \cdot 10^5$								

$$\frac{1}{q} k_B = G \left(\frac{p}{q} K_B \right)^\beta \quad (5)$$

K_B bedeutet hier die Dissoziationskonstante der Base B und kann, für dasselbe Medium, durch den reziproken Wert der Konstante der korrespondierenden Säure ausgedrückt werden, d. h.

$$K_B = \frac{1}{K_A}.$$

G , α und β werden beim Vergleich der Wirkung verwandter Katalysatoren auf dasselbe Substrat als Konstanten betrachtet ($0 < \alpha < 1$ und $0 < \beta < 1$). Die Größen p und q sind ganzzahlige Faktoren, die von der Anzahl Möglichkeiten einer Abgabe oder Aufnahme von Protonen abhängen.

Da, wie oben erwähnt, der kinetische Salzeffekt der hier studierten Reaktion gering ist, können die experimentell gefundenen Katalysatorkoeffizienten k_A und k_B gleich den Koeffizienten in elektrolytarmen Lösungen gesetzt werden. Für die Dissoziationskonstante K_A werden die thermodynamischen Konstanten verwertet. (Die Werte in Tabelle 8 sind den üblichen Tabellenwerken entnommen; da der Temperaturkoeffizient von K_A gering ist, können in Ermangelung der Werte für 30°, solche für 20° oder 25° benutzt werden.)

Die Prüfung der obigen Formel erfolgte wie gewöhnlich auf graphischem Wege durch Eintragung von $\log \frac{k_A}{p}$ bzw. $\log \frac{k_B}{q}$ gegen $\log \frac{q}{p} K_A$ bzw. $\log \frac{p}{q} K_B$ in Diagramme, Abb. 6—9.

Hinsichtlich der Basenkatalyse (Abb. 6—8) findet man, daß sich die monovalenten Anionbasen im großen und ganzen ziemlich gut einer Geraden anschließen. Das primäre Phosphation und, wenn auch in geringerem Maße, das primäre Citration zeigen jedoch

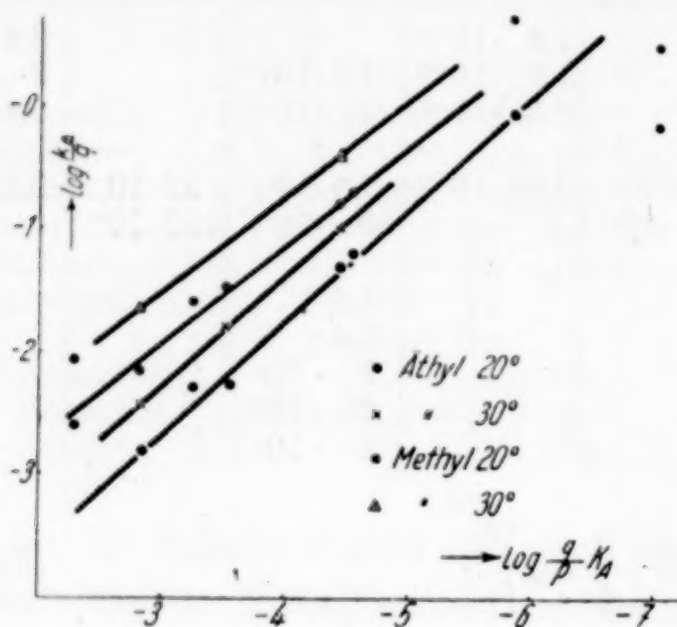


Abb. 6

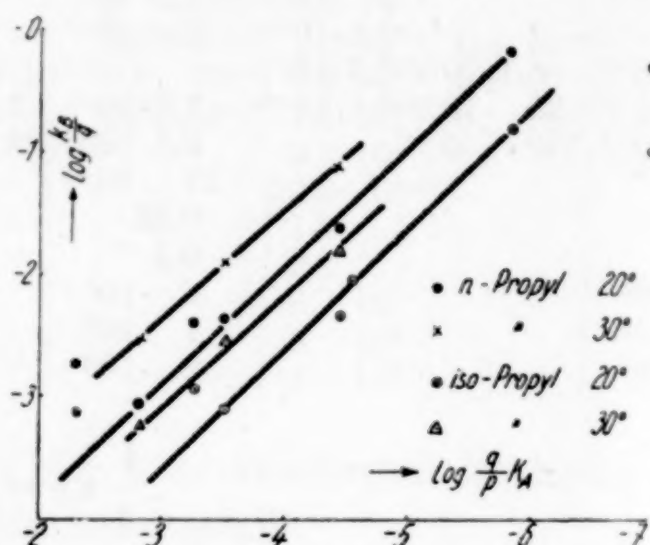


Abb. 7

einen größeren katalytischen Effekt, als ihn die Theorie verlangt. Hierzu ist zu bemerken, daß die Formeln (4) und (5) nur für Katalysatoren von derselben Art gültig sind. Bemerkenswerterweise schließt sich die Kakodylsäure den Geraden für die Carbonsäuren gut an.

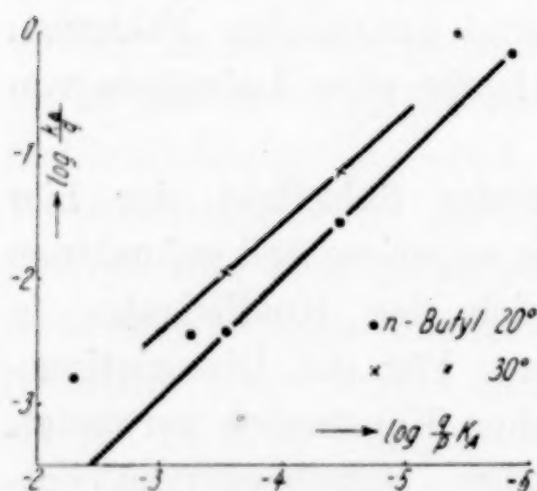


Abb. 8

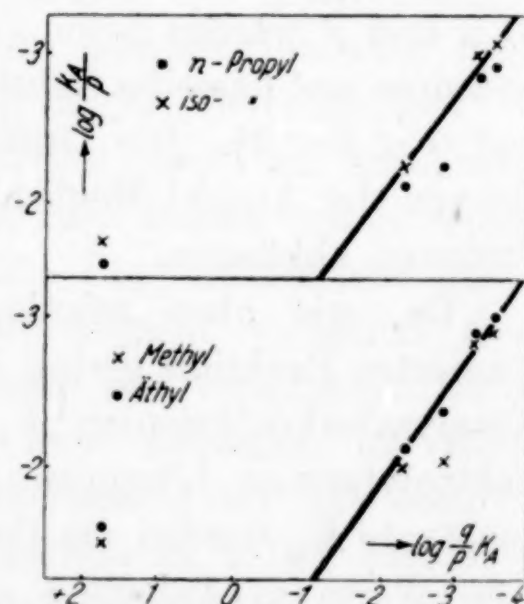


Abb. 9

Die Punkte für das Hydroxylion und für Wasser als katalysierende Base liegen weit außerhalb der Geraden in Abb. 6—8. Jener liegt mehrere Einheiten unterhalb der Geraden, dieser mehrere Einheiten oberhalb derselben.

Das divalente Phosphation zeigt, wie aus den Abb. 6—8 hervorgeht, durchgehend einen beträchtlich kleineren katalytischen Effekt

als die Carbonsäureanionen; dies läßt sich gemäß den Ausführungen von PEDERSEN theoretisch voraussehen, hierzu kommt seine von den Carbonsäuren abweichende Art. Man vergleiche damit die Verhältnisse bei der von Basen katalysierten Verseifung von Diäthylphosphit¹⁾, wo sowohl das OH⁻-Ion als auch das sekundäre Phosphation sich den Carbonsäuren anschließt.

Hinsichtlich der Säurekatalyse (Abb. 9) bemerkt man die geringe katalytische Wirkung des Hydroxoniumions in Vergleich mit den übrigen Säuren. (Die Werte für die Essigsäure und die Propionsäure sind aus früher angegebenen Gründen so unsicher, daß sie hier nicht aufgeführt sind). Bei der Verseifung von Diäthylphosphit ist dagegen der Effekt von H₃O⁺ größer, als die Theorie verlangt.

Die Werte von α und β in Formel (4) und (5) der fünf Ester gehen aus Tabelle 9 hervor.

Tabelle 9
Die Werte von β und α in Formel (4) und (5)

	β		α
	20°	30°	20°
Methylester	0,82	0,8	0,7
Äthylester.	0,91	0,9	0,7
n-Propylester	0,96	0,9	0,7
iso-Propylester.	0,98	0,9	0,7
n-Butylester	0,98	0,9	0,66

Im Sinne des Grundgedankens der Katalysetheorie von BRÖNSTED muß ein Substrat, an dem Säure- und Basenkatalyse auftritt, selbst seiner Natur nach gleichzeitig Säure und Base sein. Bezüglich des Basencharakters der Dialkylphosphite, deren Sitz wohl im „semi-polaren“ Sauerstoff zu suchen ist, hatte ich in einer früheren Arbeit¹⁾ Anlaß, diesen bei dem Diäthylphosphit zu diskutieren; er ist jedoch so schwach, daß er sich experimentell — durch Aziditätsmessungen — auch in sehr stark sauren wäßrigen Lösungen nicht bemerkbar macht.

Hinsichtlich der Funktion des Esters als Säure zeigen mehrere bekannte Reaktionen desselben, daß der direkt an Phosphor gebundene Wasserstoff „labil“ ist. So reagieren alle Dialkylphosphite mit Alkalimetallen unter lebhafter H₂-Entwicklung; mit Ag- und Hg-Salzen geben sie unter gewissen Bedingungen in wäßrigen Lösungen salzartige Verbindungen. GRIGNARD's Reagenz reagiert mit diesen Estern unter Bildung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs. Gegen

¹⁾ Svensk kem. Tidskr., l. c.

Diazomethan verhalten sich jedoch die Diester entgegen der Erwartung nicht reaktionsfähig.

Das Verhalten von Diäthylphosphit gegen Natriumalkoholat (in Äther oder in absolutem Alkohol) kann, wie früher hervorgehoben worden ist, ebenfalls als ein Zeichen der Säurefunktion des Esters betrachtet werden.

MILOBEDZKI und SACHNOWSKI¹⁾ haben die elektrolytische Leitfähigkeit einer wäßrigen Lösung von Diäthylphosphit untersucht und in etwa 0,1 m-Lösung eine spezifische Leitfähigkeit gefunden, die etwa zehnmal größer als die des angewandten Wassers war. Dieses geringe Leitvermögen der Esterlösung stammt wohl zum großen Teil von der durch Verseifung gebildeten Estersäure, und diese Messungen gestatten daher keine sicheren Schlüsse auf die Stärke des Diäthylphosphits.

Da die Diester der phosphorigen Säure in Pyridin gut löslich sind, lag es nahe, diese wie Wasser ebenfalls protophile Verbindung als Lösungsmittel konduktometrisch zu prüfen. In Pyridin sind im Gegensatz zum Wasser keine störenden Nebeneinflüsse wegen Hydrolyse zu befürchten.

Pyridin wurde nach der üblichen Vorschrift mit KOH getrocknet und destilliert und beim Aufbewahren gegen Feuchtigkeit geschützt. Die Leitfähigkeit der Lösungen von Diäthylphosphit in Pyridin stieg etwas mit der Zeit (und zwar mehr in den konzentrierten Lösungen), doch nicht schneller, als daß man beim Extrapolieren auf den Zeitpunkt des Vermischens einen ziemlich sicheren Anfangswert erhalten kann. Nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Pyridins wurden die in der Tabelle 10 angeführten molekularen Leitfähigkeiten für zwei Konzentrationen erhalten. Zum Vergleich sind

Tabelle 10

Die molekulare Leitfähigkeit μ bei 25° in Pyridin

	Molarität	μ	Molarität	μ
Diäthylphosphit	0,077	0,0093	0,0309	0,015
Chlorwasserstoff	0,0313	1,16	0,0157	1,42
Benzoessäure	0,0313	0,022	0,0157	0,028
Phenyllessigsäure	0,0313	0,014	0,0157	0,018
Metanitrophenol	0,0313	0,022		
Dibenzoylacetone	0,0313	0,037	0,0157	0,063
Nitromethan	0,0313	0		

¹⁾ T. MILOBEDZKI u. A. SACHNOWSKI, Chemik Polski 15 (1917), 48.

in wäßriger Lösung eine prototrope Umlagerung ist, die einer allgemeinen Katalyse von Säuren und Basen unterworfen ist. Die Katalyse und ihr Zusammenhang mit der Stärke einiger Säuren und Basen wird an den Estern der phosphorigen Säure mit folgenden Alkylgruppen bei 20 und 30° untersucht: Methyl, Äthyl, n-Propyl, iso-Propyl und n-Butyl.

Der Säure- und Basencharakter der Dialkylphosphite wird an Hand einiger Beobachtungen erörtert. Durch Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen von Diäthylphosphit in Pyridin wird ein neuer Beleg für seinen Säurecharakter geliefert.

Upsala, Chemisches Institut der Universität, Dezember 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Dezember 1937.

Über die Reaktionsprodukte bei der thermischen Zersetzung von Ammoniumchromaten

Von KURT FISCHBECK und HELMUT SPINGLER

Im Gegensatz zu den im Schrifttum angegebenen Erfahrungen über den Zerfall von kristallisiertem Mono-, Bi- und Trichromat des Ammoniums bei Erwärmen unter Atmosphärendruck erhielten wir bei der Zersetzung dieser Salze im Vakuum ziemlich einheitliche Produkte.

JÄGER und KRÜSS¹⁾ zeigten, daß das Ammoniummonochromat bereits bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei etwas höheren Temperaturen, Ammoniak abgibt und in das Bichromat übergeht. Nach MAUMENÉ²⁾ und BALL³⁾ zersetzt sich das Monochromat bei 200° ähnlich wie das Bichromat.

HOOTON⁴⁾ gibt an, daß sich das Ammoniumbichromat bei vorsichtigem Erhitzen an der Luft, unterhalb der zu 190° angegebenen Entzündungstemperatur, unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs zu Chromdioxydhydrat — $(\text{CrO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — zersetzt, das bei höherer Temperatur unter Sauerstoffabgabe in Chromoxyd und Wasser zerfällt. Unter Luftausschluß entsteht grünlich-schwarzes Chromoxydhydrat — $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —, das bei 400° unter Verglimmen Wasser abspaltet.

Nach MOLES und GONZÁLEZ⁵⁾ beginnt die langsame Zersetzung des Bichromats bei 225°, wobei neben Stickstoff auch Ammoniak und salpetrige Säure auftritt. Der Rückstand soll nicht Cr_2O_3 , sondern schwarzes, in Salzsäure unlösliches CrO_2 sein. Außerdem sind nach ihren Angaben die Nebenreaktionen am stärksten beim langsamen Verlauf der Zersetzung.

¹⁾ E. JÄGER u. G. KRÜSS, Ber. dtsh. chem. Ges. **22** (1889), 2028.

²⁾ E. MAUMENÉ, Bull. Soc. Chim. ind. (3) **7** (1892), 174.

³⁾ W. C. BALL, Proc. chem. Soc. **24** (1908), 136 u. J. chem. Soc. London **95** (1909), 87.

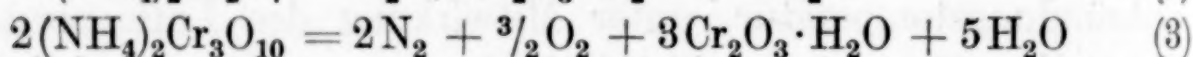
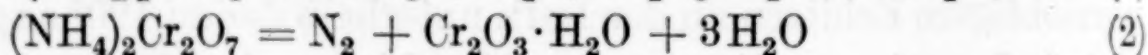
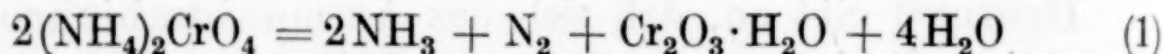
⁴⁾ W. M. HOOTON, Proc. chem. Soc. **24** (1908), 27.

⁵⁾ E. MOLES u. F. GONZÁLEZ, An. Soc. espan. Fisica Quim. **21** (1908), 204.

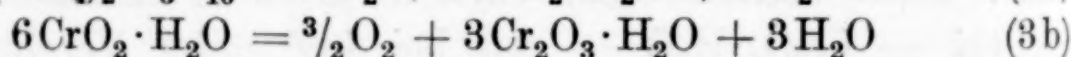
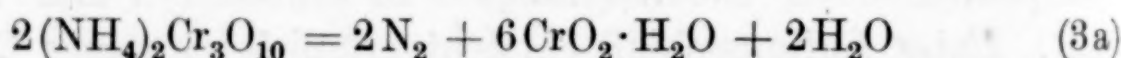
Das Ammoniumtrichromat beginnt sich nach BALL¹⁾ bei 160° bis 170° langsam zu zersetzen und verpufft bei 190° heftig, wobei Stickoxyd auftritt.

Bekannte Mengen von 0,01—1 g der kristallisierten reinsten Handelspräparate, von denen nur das Bichromat umkristallisiert wurde, wurden im Vakuum von rund 10^{-4} mm bei konstanten Temperaturen zwischen 160 und 250° langsam zersetzt. Der Druck im Reaktionsraum wurde durch ein Aggregat von Quecksilberdampfpumpen so gering wie möglich gehalten. Bei raschem Zerfall stieg er bis auf höchstens 0,7 mm an. Im allgemeinen verliefen die Zersetzungen bei etwa 0,01 mm. Wasser und Ammoniak wurden aus den Reaktionsgasen durch flüssige Luft kondensiert. Das Restgas wurde in einem 10-l-Kolben aufgefangen, aus diesem in eine Bürette unter Atmosphärendruck komprimiert und später gasanalytisch geprüft. Die festen Rückstände wurden unmittelbar nach Beendigung des Versuchs gewogen.

Im Gegensatz zu sich widersprechenden Angaben des Schrifttums erhielten wir bei der Zersetzung im Vakuum verhältnismäßig einheitliche Produkte. Der Abbau der drei Chromate läßt sich folgendermaßen formulieren:



Der Zerfall des Ammoniumtrichromats geht in 2 Stufen vor sich:



Der Vorgang 3b verläuft dabei ungefähr 10mal so langsam wie der Vorgang 3a.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Einwaagen (Spalte 2) und Rückstandsgewichte (Spalte 3) der mit Ammoniummono- und Bichromat durchgeführten Versuche verzeichnet. Spalte 4 gibt die auf das Chromoxydhydrat — $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — bezogenen theoretischen Rückstandsgewichte wieder. Die letzte Spalte gibt die Versuchstemperaturen an.

Das Oxydhydrat war ein glänzend schwarzer, mit dem Ausgangskristall formgleicher Körper, der, wie das Röntgendiagramm des aus Bichromat erhaltenen Reaktionsproduktes zeigte, amorphe Struktur aufwies.

¹⁾ W. C. BALL, l. c.

Tabelle 1

Zerfallsprodukt von Ammoniumchromat und Ammoniumbichromat

Substanz	Einwaage in g	Reaktions- produkt in g	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ber.	Temperatur des Versuchs in °C
Ammonium- monochromat	0,0181	0,0105	0,0102	218
	1,1971	0,6621	0,6685	218
	0,3089	0,2035	0,2082	191
Ammonium- bichromat	0,1897	0,1302	0,1280	190
	0,1984	0,1346	0,1338	185
	0,2487	0,1676	0,1677	188
	0,3083	0,2057	0,2081	210

Die katalytische Aktivität dieser Präparate gegenüber der Wasserstoffsuperoxydzersetzung, die bei dem aus dem Bichromat erhaltenen Reaktionsprodukt mittels einer von KOHLSCHÜTTER¹⁾ angegebenen Apparatur geprüft wurde, war sehr gering, während ein durch unmittelbare Verbrennung an der Luft aus Trichromat gewonnenes, im Aussehen sehr lockeres Pulver erhebliche Aktivität aufwies.

Die theoretisch berechneten Rückstandsgewichte des Ammoniumtrichromats sind in der folgenden Tabelle auf das oben erwähnte Chromdioxydhydrat — $\text{CrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — bezogen.

Tabelle 2

Primäres Zerfallsprodukt von Ammoniumtrichromat

Substanz	Einwaage in g	Reaktions- produkt in g	$\text{CrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ber.	Temperatur des Versuchs in °C
Ammonium- trichromat	0,0533	0,0466	0,0464	160
	0,0501	0,0420	0,0435	168
	0,0506	0,0433	0,0439	168
	0,0510	0,0423	0,0443	168
	0,0496	0,0410	0,0430	168
	0,0289	0,0251	0,0251	184

In einem Fall wurde bei 184° die vollständige Zersetzung des Trichromats bis zum Chromoxydhydrat — $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — durchgeführt. Nach 240 Minuten war, wie die Druckmessung ergab, die Zwischenstufe — $\text{CrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — erreicht. Die nun durch den endgültigen Zerfall der Zwischenstufe zum Chromoxydhydrat — $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — einsetzende langsame Drucksteigerung, war nach 3000 Minuten beendet und die Analyse des Reaktionsproduktes zeigte folgendes Ergebnis:

Einwaage in g	Reaktionsprodukt in g gef.	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ber.
0,0500	0,0363	0,0363

¹⁾ W. KOHLSCHÜTTER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39 (1933), 617.

Die gravimetrische Bestimmung des Cr_2O_3 -Gehaltes eines durch Zersetzung des Chromdioxydhydrats bei höherer Temperatur erhaltenen Reaktionsprodukts, durch Glühen im Wasserstoffstrom, ergab folgendes Resultat:

Einwaage in g ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Reaktionsprodukt in g nach Glühen im H_2 -Strom (Cr_2O_3)	Cr_2O_3 ber.
0,0586	0,0518	0,0524

Das Chromdioxydhydrat, das durch die Zersetzung des Ammoniumtrichromats erhalten wurde, löste sich vollständig in konzentrierter Salzsäure unter Chlorentwicklung.

Die gasförmigen Produkte bestanden in allen Fällen aus Stickstoff, Ammoniak und Wasser. Die Menge des bei der Zersetzung der Ammoniumchromate auftretenden Ammoniaks, in Prozenten des Gesamtstickstoffs, betrug

beim Monochromat	zwischen 50 und 60%
beim Bichromat	zwischen 14 und 18%
beim Trichromat	zwischen 3 und 5%

Dabei war eine Gesetzmäßigkeit in der Abhängigkeit der Menge des entwickelten Ammoniaks von der Temperatur nicht zu erkennen. Beim Monochromat ist zu beachten, daß, der Zerfallsgleichung (1) entsprechend, von vornherein 50% des Gesamtstickstoffs als Ammoniak zu erwarten sind.

Die der Dissoziation von Ammoniumsalzen entsprechende primäre Ammoniakabspaltung verschiebt das Verhältnis von Chromtrioxyd zu Ammoniak im Bodenkörper weitgehend zugunsten des Trioxyds. Es ist unwahrscheinlich, daß dabei z. B. der Monochromatkristall in einen stöchiometrisch zusammengesetzten Bichromatkristall übergeht; vielmehr weist die Möglichkeit der über 50% des Gesamtstickstoffs hinausgehenden Abspaltung von Ammoniak beim Monochromat und die geringere beim Bi- und Trichromat darauf hin, daß diese Dissoziation, ohne Bildung stöchiometrischer Zwischenstufen, kontinuierlich vom Ammoniummonochromat zum Chromtrioxyd fortschreitet. Ob dabei die Bildung definierter Zwischenstufen eintritt, hängt im wesentlichen vom Kristallisationsvermögen und den Isomorphieverhältnissen der drei Chromate ab. Darüber ist noch zu wenig bekannt, um bestimmte Aussagen machen zu können. So ist es auch

nicht möglich, etwas über die Form auszusagen, in welcher der durch die Ammoniakabspaltung hervorgerufene „Sauerstoffüberschuß“ im Reaktionsprodukt vorliegt; insbesondere konnten die dadurch zu erwartenden Abweichungen vom theoretischen Rückstandsgewicht nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da andere Fehlerquellen, wie das Verlorengehen kleiner Substanzpartikel bei der unvermeidlichen Selbstzerkleinerung, größenordnungsmäßig dieselben Abweichungen verursachten.

Das Auftreten von Stickoxyd konnte im Vakuum nur beim explosionsartigen Zerfall nachgewiesen werden.

Heidelberg, Institut für physikalische Chemie.

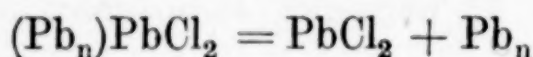
Bei der Redaktion eingegangen am 17. Dezember 1937.

Zur Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze

Von PAUL DROSSBACH

Mit 2 Abbildungen im Text

Eine der charakteristischsten Erscheinungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze sind die von R. LORENZ entdeckten Metallnebel. R. LORENZ nahm ursprünglich an, daß diese Metallnebel Suspensionen der Metalle nach Art der kolloiden Lösungen seien. Da aber der Nachweis hierfür nicht recht gelang, ging er zu der Annahme über, daß die Metallnebelbildung durch Anlagerungsverbindungen, z. B. bei den Bleinebeln, durch Bildung von $(\text{Pb}_n)\text{PbCl}_2$ bedingt sei, wobei nach dem Gleichgewicht



auch freies Metall in echter Lösung in der Schmelze auftreten könnte. Alle diese Versuche der Erklärung der Metallnebel, z. B. auch der

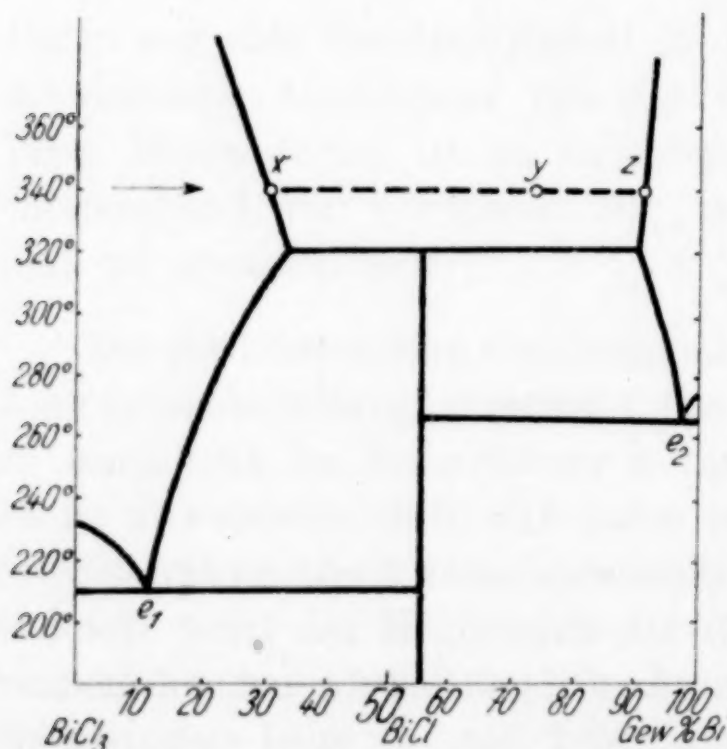


Abb. 1

scheinbare Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Metallnebelbildung, haben zur Grundlage, daß es eigentlich keine echten Lösungen von Metallen in ihren Salzen geben könnte, daß diese Erscheinung völlig unerwartet und daher besonders zu begründen sei.

Von B. G. EGGINGK¹⁾ ist aber nun das in Abb. 1 wiedergegebene binäre System $\text{BiCl}_3\text{--Bi}$ bestimmt worden. Danach bildet Wismut noch ein Subchlorid, das bei 320° in zwei flüssige Schichten zer-

fällt, die beide geschmolzene Mischungen von BiCl_3 und Bi sind. Es kann sich aber nun bei diesen hohen Gehalten an Metall — man betrachte vor allem die geschmolzenen Mischungen mit hohem Metallgehalt —

¹⁾ B. G. EGGINGK, Z. physik. Chem. 64 (1908), 493.

unmöglich um kolloidale Lösungen oder um Anlagerungsverbindungen handeln, sondern eben nur um echte Lösungen, wie sie uns aus dem Studium der heterogenen Gleichgewichte allgemein geläufig sind. Es bedarf danach also keiner besonderen Erklärung für die Metallnebelbildung; man muß vielmehr die Tatsache feststellen, daß auch die Metalle echte Lösungen bilden, wobei nach den Untersuchungen von v. HEVESY¹⁾, der für die Löslichkeit von Natrium in NaOH Werte bis zu 25,3% feststellte, die Leichtmetalle durchaus keine Ausnahme bilden!

Aus dieser Tatsache, daß die Metalle echte Lösungen bilden, folgt nun, daß die Elektrolyse geschmolzener Salze unter Heranziehung der heterogenen Gleichgewichte zu betrachten ist. An Hand des Diagrammes der Abb. 1 sei erläutert, wie dies zu geschehen hat.

Die Elektrolyse von geschmolzenem BiCl_3 bei z. B. 340° bedeutet eine Verschiebung der Zusammensetzung des Elektrolyten in Richtung des Pfeiles zu höheren Bi-Gehalten. Die Zeitdauer bis zur Erreichung des Punktes x , wo die zweite metallreiche und schwerere Phase z auftritt, ist abhängig von der Ausgangsmenge BiCl_3 , der durchgeschickten Strommenge und der Stromdichte und von der kathodischen Stromausbeute an, allerdings sofort wieder in Lösung gehendem Wismut. Es gibt nun zwei Möglichkeiten — genügend hohe kathodische Stromausbeute an primär abgeschiedenem Metall vorausgesetzt — um zu metallischem Wismut zu gelangen.

1. Man elektrolysiert bei konstanter Temperatur, bis sich eine genügende Menge der metallreichen Schicht z gebildet hat und entfernt diese aus der Zelle bei immer konstant bleibender Temperatur. Durch Abkühlen dieser geschmolzenen Mischung erhält man neben festem BiCl das Eutektikum e_2 mit ungefähr 2% BiCl , das als scheinbarer „Regulus“ nach seinem metallischen Aussehen erhalten werden kann. Die Unterschiede der spezifischen Gewichte von festem BiCl und der Schmelze kurz oberhalb des Eutektikums sind nämlich so groß, daß das BiCl auf dieser Schmelze schwimmt. Aus diesem Eutektikum kann das Metall am einfachsten durch Umschmelzen unter Kochsalz, wo ein Teil des BiCl in Lösung geht und ein anderer verdampft, erhalten werden.

2. Man elektrolysiert wieder bei konstanter Temperatur, bis die Gesamtzusammensetzung der Schmelze die Zusammensetzung von BiCl überschritten hat, kühlt die Apparatur ab, zerschlägt sie (bzw. sticht den ganzen Zelleninhalt ab beim technischen Prozeß) und erhält

¹⁾ v. HEVESY, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 15 (1921), 529.

dann wieder das Eutektikum e_2 , aus dem das Metall wie oben gewonnen wird. Überschreitet man nicht die Zusammensetzung von BiCl , so erhält man nur BiCl und das Eutektikum e_1 .

Bei den Versuchen von R. LORENZ und Mitarbeitern über die Elektrolyse von BiCl_3 wurde bei der kurzen Versuchsdauer kein Wismut erhalten. Die Schmelze war aber tiefschwarz gefärbt, ein Zeichen, daß doch eine Elektrolyse stattgefunden haben mußte. Dieser Befund gab mir nun Veranlassung, die kathodische und vor allem die anodische Stromausbeute bei einem langdauernden Versuch zu bestimmen. Die anodische Stromausbeute läßt sich ja innerhalb weniger Minuten bestimmen, so daß der zeitliche Verlauf der Elektrolyse während des Versuches kontrolliert werden kann. Die Elektrolyse kann ja auch dadurch unmöglich werden, daß das in Lösung gegangene Wismut an der Anode sofort wieder mit dem Chlor unter Rückbildung von BiCl_3 reagiert, und dies kann eben leicht durch die Bestimmung der anodischen Stromausbeute festgestellt werden. Ist diese anodische Stromausbeute hinreichend hoch, so ist dies ein Zeichen, daß die Elektrolyse fortschreitet, und man kann dann ungefähr den Zeitpunkt bestimmen, wann eine Zusammensetzung der Schmelze erreicht ist, die die Gewinnung des Eutektikums e_2 gestattet. Die ausführliche Beschreibung eines solchen Versuches erfolgt im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen (l. c.; demnächst in der Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.); hier kommt es nur auf das Ergebnis an. Die anodische Stromausbeute ist zu Beginn des Versuches infolge Bildung von BiCl_4 Null, erreicht aber schließlich Werte von fast 100%. Nach dem Abkühlen findet sich ein schöner Regulus vor, aus dem nach dem Umschmelzen unter Kochsalz reines metallisches Wismut mit einer Stromausbeute von 49,3% erhalten wurde.

Bei kürzerer Versuchsdauer und geringer Eintauchtiefe der Anode werden wohl hohe anodische Stromausbeuten festgestellt, aber in Übereinstimmung mit dem Diagramm wird kein Wismut bzw. Eutektikum e_2 erhalten.

Diese Versuche liefern nun zwei grundlegende Erkenntnisse für die Elektrolyse geschmolzener Salze:

1. Auch bei sehr hohen Löslichkeiten des Metalles kann bei für die Elektrolyse geschmolzener Salze normalen Stromdichten (z. B. $0,5 \text{ A/cm}^2$) eine sehr hohe anodische und damit parallele hohe kathodische Stromausbeute für die primäre Abscheidung des Metalles erzielt werden.

2. Der Verlauf der Elektrolyse bestimmt sich nach dem zugrundeliegenden binären (ternären usw.) System Metallsalz bzw. Metallhalogenid.

Mit dieser Erkenntnis und Betrachtungsweise verliert die Elektrolyse geschmolzener Salze ihre bisherige Unbestimmtheit und Unsicherheit, also z. B. warum bei dem einen Metall eine hohe, bei einem zweiten eine sehr niedrige und bei einem dritten überhaupt keine Stromausbeute festgestellt wurde; ferner warum die absolute Menge des Elektrolyten eine Rolle bei der Stromausbeute spielt usw.

Setzen wir z. B. zunächst keine niederen Verbindungen voraus, so liegt bei nicht vollständiger Mischbarkeit von Metall und Salz ein Diagramm nach Abb. 2 vor. In dem ausgezogenen Diagramm ist eine große, in dem gestrichelt gezeichneten eine geringe Löslichkeit angenommen. Man sieht sofort, auch beim allmählichen Übergang von Abb. 2 zu Abb. 1, daß das Verhalten zweier verschiedener Salze nur graduelle Unterschiede zeigen wird. Bei dem einen wird der Punkt des Auftretens der zweiten Phase früher erreicht als bei dem anderen, und die Zusammensetzung der Phasen ist prozentual eine andere, so daß die Stromausbeuteverluste bei dem zweiten Salz größere sein werden als bei dem ersten.

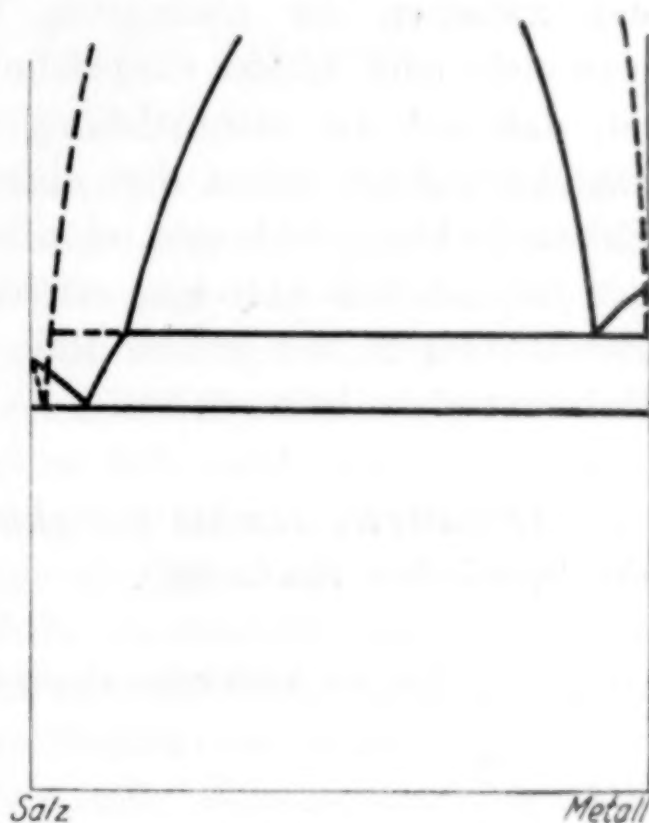


Abb. 2

Die mehr oder minder große Löslichkeit im Zusammenhang mit dem spezifischen Gewicht und der inneren Reibung der Schmelzen werden daneben auch noch eine Rolle spielen, da davon die anodischen Stromausbeuteverluste durch Salzurückbildung abhängen. Durch das an der Anode aufsteigende Gas wird ja die Schmelze in Bewegung gesetzt; es gelangt dadurch Metall zur Anode und dort bildet sich das Salz zurück. Und diese Menge zurückgebildeten Salzes hängt ab von der Löslichkeit des Metalles, von der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsbewegung (und diese von der inneren Reibung der Schmelzen und deren spezifischen Gewicht) und von der Geschwindigkeit der Reaktion des Anodengases mit dem Metall. Die anodischen Vorgänge

sind außerdem noch abhängig davon, ob sich eine höhere Verbindung bilden kann oder nicht, z. B. BiCl_4 oder SnCl_4 bei der Elektrolyse von BiCl_3 bzw. SnCl_2 .

Es erübrigt sich, alle möglichen binären Systeme hier zu diskutieren (z. B. die „Umkehrung“ der Abb. 1, d. h., daß die niedere Verbindung bei tieferen statt höheren Temperaturen in die höhere Verbindung und das Metall zerfällt); das Charakteristische für diese Systeme dürfte nach unseren bisherigen Kenntnissen der Elektrolyse geschmolzener Salze und der bisher bekannten Systeme dies sein, daß zwischen der niedrigsten Verbindungsstufe und dem Metall eine mehr oder minder ausgedehnte Mischungslücke besteht. Wichtig ist, daß mit der Heranziehung des zugrundeliegenden heterogenen Gleichgewichtes neben den oben geschilderten Vorgängen, die die Salzurückbildung bedingen, eine befriedigende und sichere Erklärung der Schmelzflußelektrolyse erreicht wird. Es ist auf Grund solcher Betrachtungen zum ersten Male gelungen, Wismut durch Schmelzflußelektrolyse herzustellen.

Dresden, *Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1937.

Magnetochemische Untersuchungen. XXVIII.¹⁾

Das magnetische Verhalten der allotropen Modifikationen des Mangan(II)-Sulfids

Von FUAD MEHMED und HAAKON HARALDSEN

Mit 2 Abbildungen im Text

Über die Zusammensetzung und Natur der durch Fällung wäßriger Lösungen darstellbaren Mangan(II)-Sulfide liegt schon eine große, die verschiedensten Angaben enthaltende Literatur vor. Eine ausgezeichnete Übersicht und Zusammenstellung findet sich bei H. SCHNAASE²⁾, dem das Verdienst gebührt, auf diesem Gebiet Klarheit geschaffen zu haben. H. SCHNAASE findet, daß es sich nicht, wie vielfach angenommen wurde, um Stoffe verschiedener chemischer Zusammensetzung handelt, sondern um allotrope Modifikationen einer und derselben Substanz von der Formel MnS , die sämtlich wasserfrei sind und sich nur in ihrer Kristallstruktur unterscheiden. Insgesamt gibt es nach H. SCHNAASE drei verschiedene Modifikationen des Mangan(II)-Sulfids: Eine grüne α -Modifikation mit Natriumchloridstruktur (B-1-Typ) und zwei rote β -Modifikationen: eine mit Zinkblendestruktur (B-3-Typ), β -kubische Modifikation, und eine mit Wurtzitstruktur (B-4-Typ), β -hexagonale Modifikation.

Die stabile Modifikation ist die grüne α -Modifikation. Die gleiche Struktur wie diese hat auch das natürlich vorkommende Mangan(II)-Sulfid, Alabandin, und ebenfalls das durch Erhitzen stöchiometrischer Mengen Mangans und Schwefels im Vakuum gewonnene MnS (vgl. S. 196). Die Umwandlung der beiden β -Modifikationen in die α -Modifikation fängt oberhalb $200^{\circ}C$ an, mit merklicher Geschwindigkeit zu verlaufen, und zwar geht die Umwandlung der β -kubischen Modifikation am schnellsten vor sich. Diese Umwandlung erfolgt jedoch auch in der Lösung, besonders bei erhöhter Temperatur und in Anwesenheit eines großen Überschusses an Ammoniumsulfid bei der

¹⁾ XXVII. Vgl. H. HARALDSEN u. A. NEUBER, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937), 353.

²⁾ H. SCHNAASE, Z. physik. Chem. Abt. B **20** (1933), 89.

Fällung. Ungünstig auf die Umwandlung wirkt dagegen Natriumsulfid oder eine Fällung aus Manganacetatlösung.

Die Stabilitätsverhältnisse der beiden roten β -Modifikationen zueinander sind noch nicht festgestellt. Bei der Fällung entstehen sie im allgemeinen nebeneinander, aber je nach den Fällungsbedingungen wie Alkalität und Konzentration der Lösungen überwiegt die eine oder die andere Modifikation.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war es nun festzustellen, wie dieser Kristallstrukturwechsel bei den Mangan(II)-Sulfiden sich im magnetischen Verhalten auswirkt, um dadurch weiteres Material zur Beurteilung der Bindungsverhältnisse bei den Chalkogeniden der Übergangselemente zu erhalten.

Darstellung, Analyse und Identifizierung der Präparate

Die Darstellung der verschiedenen Mangan(II)-Sulfide erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von H. SCHNAASE¹⁾.

Zur Fällung des grünen Sulfids nach A. CLASSEN²⁾ benutzte man eine Lösung von 10 g Manganochlorid „Kahlbaum“ zur Analyse. Die etwas Kaliumoxalat enthaltende, kochendheiße Lösung wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Entweder fiel dann sofort ein grüner Niederschlag aus oder es entstand ein Gemenge aus dem grünen und roten Sulfid; nach kurzem weiteren Erwärmen wandelte sich jedoch das rote Sulfid vollständig in das grüne um. Nach Abfiltrieren und Auswaschen, zum Schluß mit Alkohol und Äther, trocknete man den Niederschlag vollständig im Vakuum einer Ölpumpe bei 120° C.

Die rote kubische β -Modifikation fällt man aus einer Lösung von Manganoacetat (DE HAËN, garantiert rein) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die Hauptmenge des Niederschlages setzte sich dabei, so wie es H. SCHNAASE angibt, in rotbrauner Form am Boden des Gefäßes ab. Dieses Präparat wird im folgenden mit *A* bezeichnet. Ein anderer geringerer Teil, Präparat *B*, bildete dagegen eine an der Wand des Becherglases ziemlich festhaftende, schön mennigrote Kruste. Beide Präparate trocknete man im Vakuum einer Ölpumpe zwei Tage lang bei 80° C.

Bei der Darstellung der roten hexagonalen β -Modifikation folgte man genau der Vorschrift von H. SCHNAASE. Mitunter erhielt man dabei aus noch ungeklärten Ursachen grüne Fällungen. Eine

¹⁾ H. SCHNAASE, l. c., S. 193.

²⁾ A. CLASSEN, Z. anal. Chem. 16 (1877), 319.

Wiederholung des Versuches unter Wahrnehmung aller Vorsichtsmaßregeln führte jedoch dann meistens zu dem gewünschten Ergebnis.

Über die analytische Zusammensetzung der für die röntgenographische Identifizierung und die magnetischen Messungen verwendeten Präparate gibt Tabelle 1 Auskunft.

Tabelle 1
Analysenergebnisse

%	MnS ber.	α -MnS		β -MnS	
		Präp. 1	Präp. 2	kubisch	hexagonal
Mn	63,15	63,10	62,62	62,93	63,04
S	36,85	37,05	37,15	36,77	37,04
Σ	100,00	100,15	99,77	99,70	100,08

Die Bestimmung des Mangans und Schwefels erfolgte an den frisch getrockneten Präparaten nach den bei H. und W. BILTZ¹⁾ angegebenen Vorschriften: Mangan wird als Manganoammoniumphosphat gefällt und zum Manganpyrophosphat verglüht. Schwefel wird nach Aufschluß mit Natriumsuperoxyd als Bariumsulfat gefällt und gewogen.

Die Analysenergebnisse lassen keinen Zweifel übrig, daß die Anschauung H. SCHNAASES, daß wir es hier mit Stoffen gleicher Zusammensetzung zu tun haben, richtig ist.

Es galt jetzt nur noch zu kontrollieren, daß die dargestellten Präparate auch wirklich die von H. SCHNAASE angegebenen Gitterstrukturen besitzen. Zur Entscheidung dieser Frage wurden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen sowohl von den MnS-Präparaten, wie von einem Zinkblende- und einem Wurtzitpräparat herangezogen.

Das Zinkblendepräparat erhielt man durch Fällung einer Zinksalzlösung mit Schwefelwasserstoff und Trocknen des Niederschlages; das Wurtzitpräparat durch Glühen dieses Niederschlages bei etwa 1100°C.

Die Röntgendiagramme stellte man mit der Chromstrahlung einer SIEMENS-Feinstrukturöhre her. Die Spannung betrug 30 kV, die Stromstärke 10 mAmp. und die Belichtungszeit 1—2 Stunden. Der Kameraradius war 57,3 mm, die Stäbchendicke, für die der gemessene Linienabstand korrigiert wurde, 0,7 mm. Die Stäbchen des beständigeren grünen Sulfids wurden in passenden Glaskapillaren mittels etwas geschmolzenen Paraffins geformt; die empfindlicheren roten Sulfide schmolz man in Kapillaren aus Lithiumboratglas ein.

Die erhaltenen Diagramme sind in Abb. 1 schematisch aufgezeichnet. Die einzelnen Reflexe sind hier durch Striche wiedergegeben, deren Länge ein Maß für die geschätzte Intensität ist.

¹⁾ H. u. W. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen. Leipzig 1930. S. 83 u. 286.

Man ersieht sofort, daß die drei Mangansulfidpräparate: α -MnS (grün), β -kubisch-MnS (rot) und β -hexagonal-MnS (rot) verschiedene Strukturen besitzen, und zwar in völliger Übereinstimmung mit den Angaben von H. SCHNAASE.

Das Diagramm des grünen Sulfids (α -MnS) läßt sich ohne weiteres kubisch indizieren. Die Auswertung führt zu dem Wert

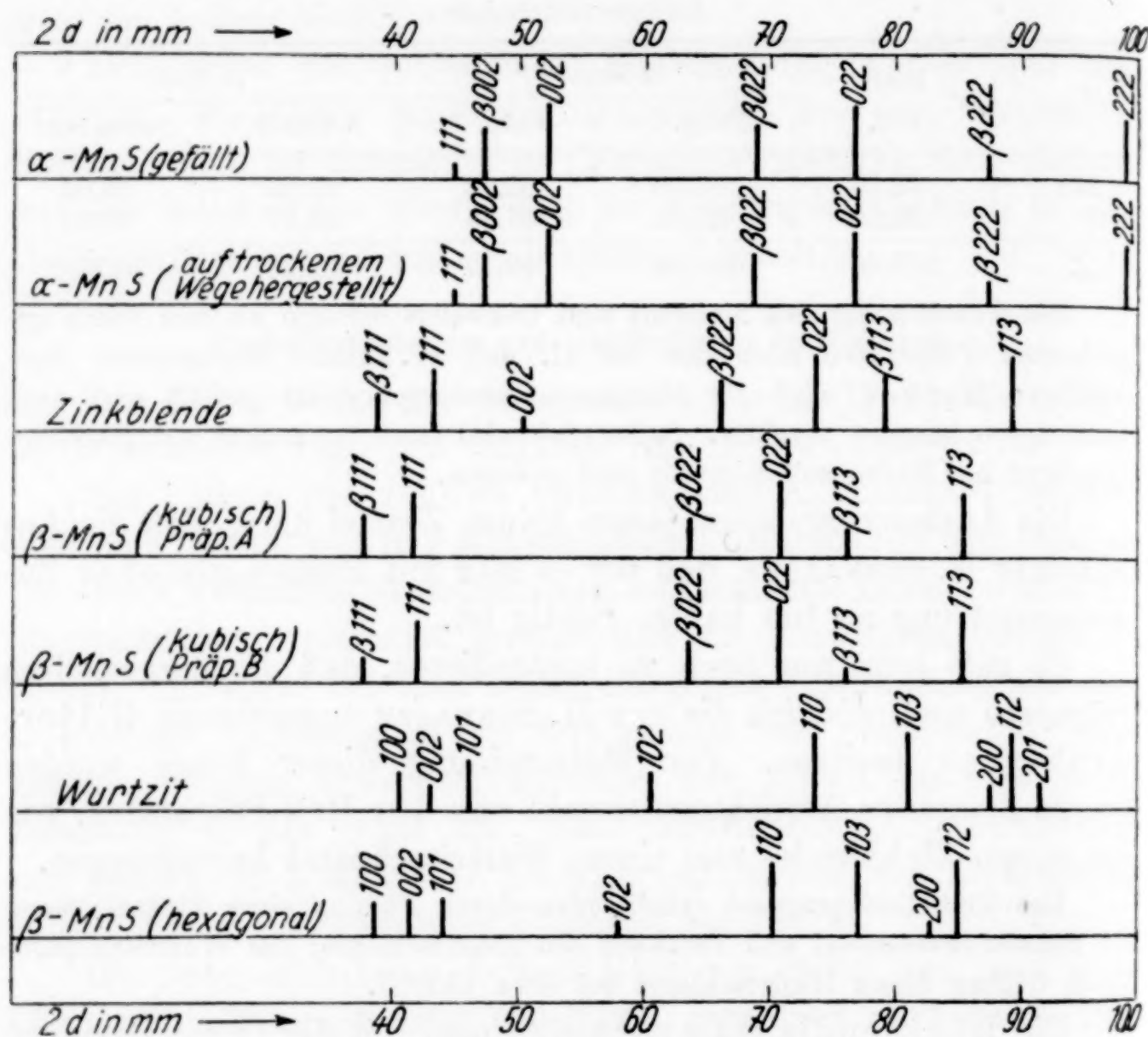


Abb. 1. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen

$a = 5,211 \text{ \AA}$ für die Kantenlänge der kubischen Elementarzelle, in bester Übereinstimmung mit dem von H. SCHNAASE angegebenen Wert ($a = 5,212 \text{ \AA}$).

Es wurde auch eine Aufnahme von einem auf trockenem Wege durch direkte Synthese aus den Elementen dargestellten Präparat¹⁾ gemacht. Die Diagramme dieses Präparates und des durch Fällung hergestellten Sulfids zeigen keinerlei Unterschiede weder in bezug auf die Lage noch in bezug auf die Intensität der Linien. Die Gitterkonstante ist deshalb auch für die beiden Präparate die gleiche.

¹⁾ Vgl. H. HARALDSEN u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 183.

Die beiden Präparate, *A* und *B*, der roten kubischen β -Modifikation (vgl. S. 194) geben völlig übereinstimmende Diagramme. Die relative Anordnung und Intensität der Linien sind ferner genau dieselben, wie in dem Diagramm des Zinkblendepräparates. Für die Gitterkonstante ergibt sich $a = 5,59 \text{ \AA}$, während H. SCHNAASE $a = 5,600 \text{ \AA}$ angibt.

Endlich zeigen die beiden letzten in Abb. 1 wiedergegebenen Diagramme, daß das rote Präparat der hexagonalen β -Modifikation die von H. SCHNAASE verlangte Wurtzitstruktur besitzt. Durch Auswertung des Diagrammes erhält man für die hexagonalen Gitterkonstanten die Werte: $a = 3,98_s \text{ \AA}$, $c = 6,43_s \text{ \AA}$, $c/a = 1,61_s$, die ebenfalls mit den Werten von H. SCHNAASE ($a = 3,976 \text{ \AA}$, $c = 6,432 \text{ \AA}$, $c/a = 1,617$) sehr gut übereinstimmen. Das vollständige Zahlenmaterial ist in Tabelle 2 zusammengestellt, wobei allerdings nur die α -Linien berücksichtigt sind. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten $\sin^2 \theta$ -Werten ganz vortrefflich.

Tabelle 2

Pulverdiagramm der hexagonalen β -MnS-Modifikation.Cr-Str. $\lambda_{K\alpha} = 2,287 \text{ \AA}$; $\lambda_{K\beta} = 2,081 \text{ \AA}$

Intensität beobachtet	θ	$h k l$	$\sin^2 \theta$ beobachtet	$\sin^2 \theta$ berechnet
s	$19^\circ 18'$	100	0,1092	0,1096
s	$20^\circ 45'$	002	0,1255	0,1264
s	$22^\circ 3'$	101	0,1409	0,1412
sss	$29^\circ 0'$	102	0,2350	0,2360
sst	$34^\circ 57'$	110	0,3282	0,3288
sst	$38^\circ 51'$	103	0,3934	0,3940
sss	$41^\circ 27'$	200	0,4382	0,4384
sst	$42^\circ 27'$	112	0,4556	0,4552

$$\sin^2 \theta = 0,1096 (h^2 + h k + k^2) + 0,0316 l^2$$

$$a = 3,98_s \text{ \AA}; \quad c = 6,43_s \text{ \AA}; \quad c/a = 1,61_s$$

Die röntgenographische Untersuchung hat somit eindeutig erwiesen, daß jedes der dargestellten Präparate die Struktur besitzt, die verlangt wurde. Dadurch ist ferner das Ergebnis von H. SCHNAASE bezüglich der Kristallstruktur der verschiedenen Modifikationen des Mangan(II)-Sulfids in jeder Hinsicht bestätigt worden, und wir haben außerdem die sichere Garantie erhalten, daß die im nächsten Abschnitt mitgeteilten magnetischen Ergebnisse für die betreffende MnS-Struktur auch wirklich charakteristisch sind.

Magnetische Messungen

Die magnetische Suszeptibilität der oben beschriebenen MnS-Präparate wurde bei zwei verschiedenen Feldstärken und bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Bei keinem der untersuchten Präparate erwiesen sich die χ -Werte als feldstärkenabhängig. In Tabelle 3, die das Ergebnis der magnetischen Messungen enthält, sind deshalb nur die Mittelwerte der bei den beiden Feldstärken gefundenen Werte angegeben. Von der α -MnS- und der hexagonalen β -MnS-Modifikation wurden zwei nach derselben Vorschrift dargestellte Präparate durchgemessen, von der kubischen β -Modifikation gelangten 4 Präparate zur Untersuchung (vgl. S. 194).

Tabelle 3
Suszeptibilitätswerte der Mangan(II)-Sulfide

Substanz	T°	$\chi \cdot 10^6$			$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6_{\text{kor.}}$	$\mu_{\text{eff.}}$
		Präparat 1	Präparat 2	Mittel		
α -MnS gefällt	90	65,3	67,9	66,6	5850	2,07
	195	69,5	71,9	70,7	6200	3,12
	293	61,2	63,6	62,4	5480	3,61
	478	48,6	—	—	4280	4,06
β -MnS (kubisch) (Präp. A)	90	45,1	44,9	45,0	3970	1,70
	195	42,8	42,7	42,8	3770	2,44
	293	40,8	40,2	40,5	3580	2,91
	426	36,2	—	36,2	3200	3,31
β -MnS (kubisch) (Präp. B)	90	42,4	43,2	42,8	3770	1,66
	195	43,0	43,6	43,3	3820	2,46
	293	40,3	40,7	40,5	3580	2,91
	426	37,1	—	37,1	3280	3,36
β -MnS (hexagonal)	90	47,6	49,8	48,7	4290	1,77
	195	44,2	46,4	45,3	3990	2,51
	293	41,2	42,6	41,9	3700	2,95
	428	37,1	39,2	38,1	3370	3,41

Tabelle 3 zeigt, daß die Übereinstimmung zwischen den für verschiedene Präparate derselben Modifikation erhaltenen χ -Werten durchaus befriedigend ist, insbesondere sind keine nennenswerten Unterschiede für die beiden Präparate A und B (vgl. S. 194) des roten Mangan(II)-Sulfids vorhanden, die ja auch dieselbe Gitterstruktur besitzen (vgl. S. 197).

Aus den χ -Werten der Tabelle 3 wurde weiterhin die Molekularsuszeptibilität χ_{Mol} berechnet, die man für den Einfluß des Diamagnetismus durch Benutzung der Werte: für Mn^{2+} : -20 , für S^{2-} : $-32 \cdot 10^{-6}$ korrigierte. Die effektiven Magnetonzahlen ergaben sich dann aus der Formel: $\mu_{\text{eff.}} = 2,84 \sqrt{\chi_{\text{Mol}} \cdot T}$. Die entsprechenden Werte sind in Abb. 2 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen, wobei man

auch die für das auf trockenem Wege dargestellte α -MnS¹⁾ gemessenen Suszeptibilitäten berücksichtigte.

Abb. 2 zeigt zunächst, daß der Temperaturverlauf der $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte der verschiedenen Modifikationen große Ähnlichkeit besitzt. Bei allen Temperaturen liegen zwar die gefundenen $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte weit unter dem für das freie Mn^{2+} -Ion berechneten Wert (vgl. die in Abb. 2 gestrichelt gezeichnete Kurve); reiner Ionenmagnetismus ist deshalb nirgends vorhanden. Jedoch nähern sich die $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte sämtlicher Modifikationen bei hohen Temperaturen deutlich dem theoretischen Wert des Mn^{2+} -Ions. Mit steigender Temperatur findet deshalb offenbar ein allmählicher Übergang in den salzartigen Zustand statt, wie man es auch sonst bei den Chalkogeniden der Übergangselemente öfters findet.

Wie H. HARALDSEN und W. KLEMM schon mehrmals hervorgehoben haben²⁾, kann man die Abweichungen vom Ionenmagnetismus bei den Chalkogeniden der Übergangselemente auf Elektronenaustauscheffekte zwischen benachbarten Metallionen zurückführen. Diese Effekte führen zu einer Erniedrigung des Magnetismus, wenn eine Tendenz zur Antiparallelstellung der Spins vorherrschend ist, dagegen zu einer Erhöhung des Magnetismus, event. sogar zum Ferromagnetismus, wenn die Spins sich überwiegend parallel einstellen. Diese zweite Möglichkeit dürfte z. B. für das magnetische Verhalten der Chromchalkogenide CrS, CrSe und CrTe³⁾ verantwortlich sein, während bei den Manganochalkogeniden¹⁾ wohl in erster Linie der erstgenannte Effekt für das magnetische Verhalten bestimmend ist.

Aus Abb. 2 ersieht man ferner, daß die $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte für das durch Fällung und das auf trockenem Wege dargestellte α -MnS weitgehend

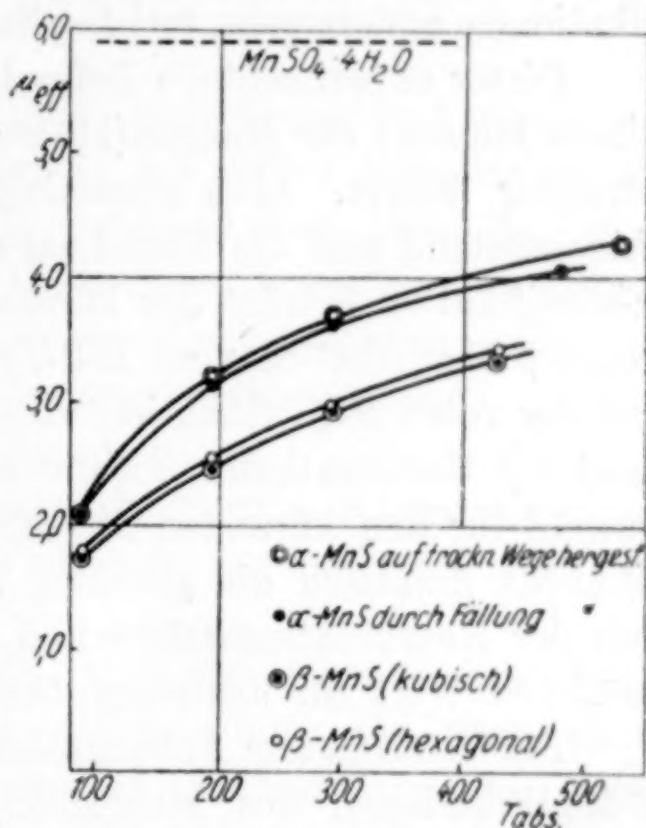


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte

¹⁾ H. HARALDSEN u. W. KLEMM, l. c., S. 196.

²⁾ H. HARALDSEN u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. l. c. und 223 (1935), 415; ferner H. HARALDSEN u. E. KOWALSKI, Z. anorg. allg. Chem. 224 (1935), 335; H. HARALDSEN u. A. NEUBER, Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937), 360.

³⁾ H. HARALDSEN u. E. KOWALSKI, l. c.

übereinstimmen. Die Werte für das letztgenannte Präparat liegen zwar eine Kleinigkeit höher, aber die Unterschiede sind nur wenig außerhalb der Fehlergrenzen. Die Herstellungsgeschichte übt deshalb keinen Einfluß auf das magnetische Verhalten aus.

Die $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte der beiden β -Modifikationen (der roten kubischen und der roten hexagonalen Modifikation) sind ebenfalls nicht sehr verschieden; durchweg ergibt die hexagonale Modifikation eine Kleinigkeit höhere Werte als die kubische. Dagegen liegen die Werte der grünen α -Modifikation einerseits und der beiden roten β -Modifikationen andererseits recht erheblich voneinander entfernt.

Dieser experimentelle Befund zeigt einwandfrei, daß das magnetische Moment der Mangan(II)-Sulfide sich deutlich mit der Kristallstruktur ändert. Eine ausschlaggebende Rolle scheinen dabei der Atomabstand und die Koordinationszahl zu spielen. Bei der grünen α -Modifikation beträgt der kürzeste Abstand Mn–Mn 3,68 Å, bei der roten β -Modifikation vom B-3-Typ (Zinkblendetyp) dagegen 3,95 Å, bei der roten β -Modifikation vom B-4-Typ 3,99 Å bzw. 3,96 Å. Die beiden β -Modifikationen mit der Koordinationszahl 4 besitzen deshalb sowohl für den kürzesten Mn–Mn-Abstand wie für das magnetische Moment praktisch die gleichen Werte, während die α -Modifikation mit der Koordinationszahl 6 und dem kürzeren Mn–Mn-Abstand den größeren Wert für das magnetische Moment aufweist.

Die Tendenz zur Antiparallelstellung der Spins ist somit bei den β -Modifikationen des Mangan(II)-Sulfides stärker ausgeprägt, obwohl die Abstände zwischen den Metallionen hier am größten sind und man deshalb von vornherein einen geringeren Einfluß der zur Erniedrigung des Magnetismus führenden Wechselwirkungen erwartet hätte. Der Atomabstand kann deshalb für die Ausbildung und Festigkeit solcher Wechselwirkungen nicht allein verantwortlich sein; daneben spielt offenbar noch eine Reihe weiterer Faktoren, über deren Natur sich noch nichts aussagen läßt, eine bedeutsame Rolle.

Die vorliegende Untersuchung wurde im anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig-Langfuhr ausgeführt. Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. W. KLEMM, sprechen wir unseren besten Dank für jede gewährte Unterstützung und Förderung der Untersuchung aus.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Blindern bei Oslo, Universitetets kjemiske institutt.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1937.

Sulfito-Ammine des zweiwertigen Rutheniums ¹⁾

Tetrammino-Reihe

(Ruthen-Ammine. II.)

VON KARL GLEU, WILLY BREUEL UND KARL REHM

Das dreiwertige Ruthenium bildet stark komplexe Ammine mit der Koordinationszahl 6, von denen in der ersten Mitteilung²⁾ die Luteo-Salze $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ und die Purpureo-Salze $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++}$ beschrieben wurden. Die Dreiwertigkeit des Rutheniums in diesen Verbindungen ist auf drei unabhängigen Wegen sichergestellt:

1. Die Substanzen zeigen eine ausgeprägte Analogie zu den entsprechenden Co(3)- bzw. Cr(3)-Amminen.

2. Der durch sorgfältige Analyse bestimmte Wasserstoffgehalt des Chloro-Purpureo-Ruthenchlorids schließt eine andere als die angegebene Formel aus.

3. Sämtliche Salze dieser Reihe sind paramagnetisch und besitzen ein Molmoment, das größenordnungsmäßig dem Spin eines Elektrons entspricht. Im magnetischen Verhalten zeigen diese Ru(3)-Ammine die theoretisch zu erwartende Analogie mit Ferri-cyanid.

Nach diesen Ergebnissen liegt es nahe, zu vermuten, daß auch Ammine des zweiwertigen Rutheniums mit der Koordinationszahl 6 existieren, die dem Ferrocyanid entsprechen und demgemäß diamagnetisch sein müssen. Zu derartigen Ru(2)-Amminen kann man gelangen durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf die Purpureo-Salze des Rutheniums. Bei dieser Reaktion entstehen je nach den Bedingungen, unter denen die Umsetzung durchgeführt wird, zwei Körper von der Zusammensetzung

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3\text{H})_2]$ und $\text{Na}_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{H})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
die der Tetra- bzw. Diammino-Reihe angehören. Das Natriumbisulfit wirkt also nicht nur reduzierend auf die Purpureo-Salze des

¹⁾ K. GLEU, Vortrag auf der Tagung der Mittel- und Ostdeutschen Chemiedozenten, Dresden, September 1936. Z. angew. Chem. **49** (1936), 760.

²⁾ K. GLEU u. K. REHM, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 237.

Rutheniums ein, sondern spaltet gleichzeitig einen Teil des komplex gebundenen Ammoniaks ab. Die beiden auf diese Weise zu erhaltenden Salze bilden die Ausgangsstoffe, aus denen die ganze Klasse der Sulfito-Ru(2)-Ammine aufgebaut wird. Insbesondere das $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3\text{H})_2]$ ist leicht in andere Verbindungen der Tetrammino-Reihe überzuführen, die den Gegenstand dieser Abhandlung bilden.

1. Die Grundkörper $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3\text{H})_2]$ und $\text{Na}_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{H})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A. $\text{Na}_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{H})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Bei längerer Einwirkung von überschüssigem Natrium-bisulfit auf Chloro-Purpureo-Ruthenchlorid in der Siedehitze entsteht so gut wie ausschließlich das Diammino-Produkt, das sich in Form von rein weißen Kristallen abscheidet.

$\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{H})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 657,5

	Gefunden	Berechnet	
Ru	15,13	15,38	
NH ₃	5,15	5,18	
SO ₃	48,70	48,70	Ru : NH ₃ : SO ₃ : Na : H ₂ O = 1 : 2,03 : 4,08 : 4,10 : 6,04
Na	14,13	14,00	
Kristall-H ₂ O (Gew.-Verlust bei 110°)	16,20	16,44	

Von den 6 Molekülen Kristallwasser werden 4 H₂O sehr leicht schon bei Zimmertemperatur im Vakuum über P₂O₅ abgegeben (Gew.-Verlust: gef. 11,92; ber. 10,95). Die restlichen beiden Moleküle Kristallwasser entweichen vollständig im Trockenschrank bei 110°. Analyse des bei 110° entwässerten Salzes.

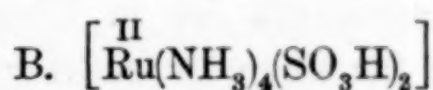
$\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{H})_2]$. Mol.-Gew. 549,4

	Gefunden	Berechnet	
Ru	18,28	18,40	
NH ₃	6,14	6,20	Ru : NH ₃ : SO ₃ : Na = 1 : 4,01 : 1,99 : 4,00
SO ₃	58,19	58,29	
Na	16,65	16,74	

Eine direkte analytische Bestimmung der Wertigkeitsstufe des Rutheniums in diesem Salz stößt auf Schwierigkeiten wegen der komplizierten Zusammensetzung und wurde aus diesem Grunde nicht durchgeführt. Der theoretisch für ein Element der Eisengruppe mit der Koordinationszahl 6 zu erwartende und experimentell tatsächlich gefundene Diamagnetismus dieses Komplexes stellt eine

ausreichende Stütze dar für die angegebene Formulierung mit zweiwertigem Ruthenium.

Das Salz $\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{H})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist sehr beständig und schwer löslich in Wasser. Durch Mineralsäuren tritt leicht Lösung ein unter Abspaltung von Schwefeldioxyd. Mit Hilfe jodometrischer Titrations unter Verwendung des Jodchlorid-Endpunktes läßt sich zeigen, daß von den 4 Molekülen komplex gebundenen Sulfits schon in der Kälte sehr schnell 1 Molekül SO_2 durch Säure herausgespalten wird. Ein weiteres Molekül SO_2 wird nach etwa einer Stunde bei Zimmertemperatur in Freiheit gesetzt, während die beiden restlichen Moleküle SO_2 sehr fest komplex gebunden sind.



Durch Anwendung milderer Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung der Pentammino-Ru(3)-Salze mit Natrium-bisulfit gelingt es, die weitgehende Ammoniakabspaltung zur Diammino-Stufe zu verhindern. Man erhält unter diesen Umständen den Tetrammino-Komplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3\text{H})_2]$, der sich in Form derber schwerer farbloser Kristalle abscheidet.

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3\text{H})_2]$ Mol.-Gew. 331,4

	Gefunden	Berechnet	
Ru	30,45	30,52	Ru : NH_3 : SO_3 = 1 : 3,99 : 2,01
SO_3	48,41	48,32	
NH_3	20,46	20,56	

Die Verbindung kristallisiert wasserfrei und ist gut definiert; außerdem besitzt sie eine verhältnismäßig einfache Zusammensetzung, so daß sie vorteilhaft zur Sicherstellung der Wertigkeit des Rutheniums in diesem Komplex dienen kann. Das Ergebnis ist gleichzeitig für die ganze Klasse der Sulfito-Ruthen-Ammine gültig, da diese Stoffe ohne Oxydation bzw. Reduktion auseinander hervorgehen.

Nach der angegebenen Formel mit zweiwertigem Ruthen enthält die Substanz 14 H-Atome mit einem theoretischen H-Gehalt von 4,26%. Läge noch die Ausgangs-Oxydationsstufe, das dreiwertige Ruthen vor, so würde der Komplex $\left[\overset{\text{III}}{\text{Ru}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)(\text{SO}_3\text{H}) \right]$ nur 13 H-Atome enthalten mit theoretisch 3,95% H. Die Differenz im H-Gehalt von 0,31% ist groß genug, um ohne weiteres auf rein analytischem Wege eine Entscheidung zu ermöglichen, ob zwei- oder dreiwertiges Ruthen vorliegt.

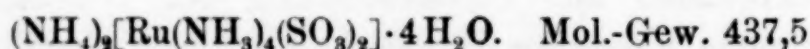
Die H-Bestimmung durch Verbrennung und Wägung des entstandenen Wassers lieferte folgendes Ergebnis:

	Gefunden	Berechnet
H (gesamt)	4,27	4,26 für Ru ^{II} (14 H) 3,95 für Ru ^{III} (13 H)

Damit ist analytisch festgestellt, daß zweiwertiges Ruthenium vorliegt. Auch die Tatsache, daß sich die Substanz als zweibasische Säure verhält (vgl. weiter unten), ist zwanglos nur durch Formulierung mit 2 SO₃H-Gruppen und insgesamt 14 H-Atomen zu erklären. Endlich zeigt die magnetische Untersuchung, daß das [Ru(NH₃)₄(SO₃H)₂] diamagnetisch ist in Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung für einen Durchdringungskomplex des zweiwertigen Rutheniums mit der Koordinationszahl 6. Alle Gründe zusammen lassen die Formulierung mit zweiwertigem Ruthen als sicher erscheinen.

Das [Ru(NH₃)₄(SO₃H)₂] ist in reinem Wasser fast unlöslich, dagegen löst es sich als Säure in Alkalien leicht auf. Die Auflösung erfolgt schon durch Ammoniumcarbonat unter stürmischer CO₂-Entwicklung. Durch Zusatz von Mineralsäure unter Vermeidung eines Überschusses wird die Substanz aus den alkalischen Lösungen wieder unverändert ausgefällt.

Von den Salzen der „Di-Hydrosulfito“-Säure läßt sich leicht das Ammoniumsalz gewinnen, das aus stark ammoniakalischer Lösung in farblosen lamellenförmigen Kristallen erscheint. Die Substanz ist in reinem Wasser äußerst leicht löslich und besitzt die Zusammensetzung:



	Gefunden	Berechnet	
Ru	23,02	23,11	Ru : NH ₃ : SO ₃ = 1 : 6,04 : 2,02
NH ₃	23,40	23,35	
SO ₃	36,65	36,60	
H ₂ O	—	16,47	

Die wäßrigen Lösungen liefern mit 2 Mol HCl quantitativ [Ru(NH₃)₄(SO₃H)₂] zurück.

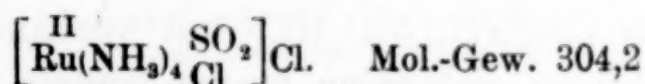
II. Tetrammino-Ru(2)-Komplexe mit SO₂ als Ligand

Der Grundkörper [Ru(NH₃)₄(SO₃H)₂] zeigt ein bemerkenswertes Verhalten beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren. Dabei geht die Substanz mit rotbrauner Farbe unter SO₂-Entwicklung in

Lösung, aber selbst nach längerem Kochen wird nur 1 Mol SO_2 abgespalten. In Lösung sind nun Verbindungen der Tetrammino-Reihe des zweiwertigen Rutheniums vorhanden, die SO_2 innerkomplex gebunden enthalten. Im Gegensatz zu den farblosen Verbindungen mit Sulfito- bzw. Hydrosulfito-Liganden besitzen diese Schwefeldioxyd-Ru(2)-Ammine eine rote bis braune Farbe, durch die sich die Umwandlung sofort zu erkennen gibt. Chemisch strukturell betrachtet tritt dabei aber keine grundsätzliche Veränderung ein, denn auch diese rotbraunen SO_2 -Komplexe besitzen die Koordinationszahl 6; sie enthalten das Ruthenium in der zweiwertigen Stufe und sind dementsprechend diamagnetisch.

A. SO_2 -Halogeno-Tetrammino-Ru(2)-Salze

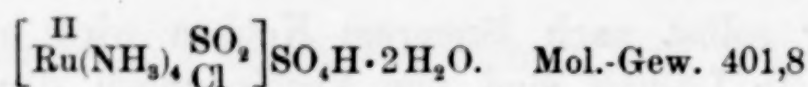
Zur Gewinnung kristallisierter SO_2 -Ru(2)-Salze eignet sich am besten die Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3\text{H})_2]$ mit Halogenwasserstoffsäuren, da unter diesen Umständen verhältnismäßig schwer lösliche Halogeno-Halogenide entstehen. Das Chloro-Chlorid scheidet sich aus der heißen salzsauren Lösung beim Erkalten in Form schöner rotbrauner Nadeln ab, die in großen Exemplaren eine fast braunschwarze Farbe besitzen. Die Substanz besitzt die Zusammensetzung:



	Gefunden	Berechnet	
Ru	33,15	33,23	Ru : NH_3 : SO_2 : Cl = 1 : 4,03 : 1,00 : 2,01
NH_3	22,45	22,40	
SO_2	20,86	21,06	
Cl	23,36	23,31	
Summe	99,82	100,00	

Das innerkomplexe Chlor ist nicht sehr fest gebunden. In wäßriger Lösung ist ein Gleichgewicht zwischen dem Chloro- und dem entsprechenden Aquo-Ion vorhanden, so daß durch geeignete Anionen das Aquo- und nicht das Chloro-Ion gefällt wird (vgl. weiter unten).

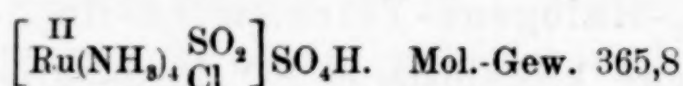
Die komplexe Natur des einen Chlor-Atoms folgt nicht nur aus der WERNER'schen Systematik, sondern ist auch experimentell gestützt durch Darstellung anderer Salze des $\left[\overset{\text{II}}{\text{Ru}}(\text{NH}_3)_4 \overset{\text{SO}_2}{\underset{\text{Cl}}{\text{Cl}}} \right]^+ \text{-Ions}$. Z. B. entsteht ein saures Sulfat leicht aus der wäßrigen Lösung des Chlorids beim Versetzen mit starker Schwefelsäure. Dabei scheiden sich kleine hellrote rhombische Kristalle ab von der Zusammensetzung:



	Gefunden	Berechnet	
Ru	25,19	25,16	
NH ₃	17,02	16,95	Ru : NH ₃ : SO ₃ : Cl : H ₂ O = 1 : 4,01 : 2,00 : 1,00 : 1,86
SO ₃	39,96	39,85	
Cl	8,86	8,82	
Kristall-H ₂ O .	8,32	8,97	

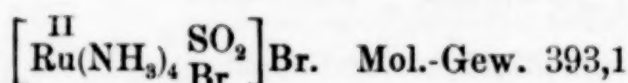
Die 2 Moleküle Kristallwasser sind locker gebunden, sie entweichen schon bei Zimmertemperatur im Vakuum über P₂O₅ in kurzer Zeit.

Analyse der entwässerten Substanz:



	Gefunden	Berechnet	
Ru	27,55	27,64	
NH ₃	18,58	18,62	Ru : NH ₃ : SO ₃ : Cl = 1 : 4,00 : 2,00 : 1,00
SO ₃	43,72	43,77	
Cl	9,64	9,69	

Entsprechend dem Chlor-Chlorid entsteht das Bromo-Bromid beim Erhitzen von [Ru(NH₃)₄(SO₃H)₂] mit verdünnter Bromwasserstoffsäure. Dabei bilden sich feine braune Nadeln, die recht schwer löslich sind.

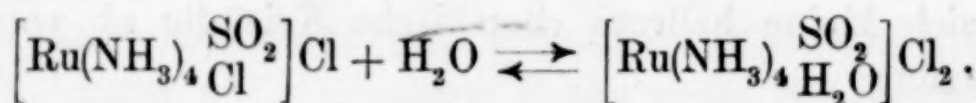


	Gefunden	Berechnet	
Ru	25,70	25,71	
NH ₃	17,25	17,33	Ru : NH ₃ : SO ₂ : Br = 1 : 4,00 : 1,01 : 1,99
SO ₂	16,44	16,30	
Br	40,60	40,66	
Summe	99,99	100,00	

Die beschriebenen SO₂-Halogeno-Tetrammino-Ru(2)-Salze sind sämtlich magnetisch geprüft worden und haben sich als diamagnetisch erwiesen.

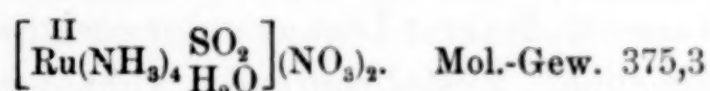
B. SO₂-Aquo-Tetrammino-Ru(2)-Salze

Für das $\left[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \overset{\text{II}}{\text{SO}_2} \right] \text{Cl}$ besteht in wäßriger Lösung ein Gleichgewicht:



Demgemäß scheidet sich das Aquo-Salz ab bei Gegenwart von Anionen, deren Aquo-Salze verhältnismäßig schwerer löslich sind als die entsprechenden Halogeno-Salze. Diese SO_2 -Aquo-Tetrammino-Ru(2)-Verbindungen besitzen in kleinen Kristallen eine gelbe Farbe. Gegenüber den Halogeno-Salzen ist eine Schwächung der Farbe festzustellen, doch bleibt der farbige Charakter als solcher unverkennbar im Vergleich zu den völlig farblosen Sulfito- und Hydrosulfito-Komplexen des Ru^{II} . Das innerkomplexe Molekül H_2O wird im Vakuum über P_2O_5 nicht abgegeben. Mit überschüssiger Halogenwasserstoffsäure liefern die Aquo-Salze wieder die Halogeno-Salze zurück.

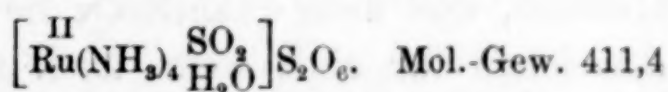
Das Nitrat der Aquo-Reihe fällt beim Zersetzen einer wäßrigen Lösung von $\left[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right] \text{Cl}$ mit konzentrierter Salpetersäure in der Kälte aus in Form von kleinen gelben Nadeln, die in der salpetersauren Lösung schwer löslich sind. Die Substanz ist ohne Umkristallisierung halogenfrei und besitzt die Zusammensetzung:



	Gefunden	Berechnet	
Ru	27,05	26,95	Ru : N : SO_2 = 1 : 5,96 : 0,99
N (gesamt) . . .	22,28	22,40	
SO_2	16,90	17,07	

Direkt von dem Grundkörper $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3\text{H})_2]$ ausgehend ist dieses Aquo-Nitrat nicht zu erhalten, da zur Abspaltung des einen Moleküls SO_2 Erhitzen notwendig ist, wobei die oxydierenden Eigenschaften der Salpetersäure stören.

Dagegen kann das Aquo-dithionat leicht durch Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3\text{H})_2]$ mit einer verdünnten wäßrigen Dithionsäure-Lösung hergestellt werden. Nach kurzem Aufkochen erscheinen beim Erkalten der Lösung flache perlmutterglänzende hellgelbe Kristallfitter von der Zusammensetzung:



	Gefunden	Berechnet	
Ru	24,54	24,58	Ru : NH_3 : SO_3 = 1 : 3,99 : 3,00
NH_3	16,54	16,56	
SO_3 (gesamt) . .	58,29	58,38	

Das Salz ist schwer löslich und zeigt Diamagnetismus. Über P_2O_5 im Vakuum wird kein Wasser abgegeben.

III. Konfiguration der Sulfito-Tetrammino-Ru(2)-Salze

Die beschriebenen Komplexsalze sind strukturell ausnahmslos am einfachsten so zu deuten, daß man dem zentralen Ruthen-Atom die Koordinationszahl 6 zuschreibt. Bei Oktaeder-Anordnung existieren dann theoretisch zwei isomere Reihen mit Cis- bzw. Trans-Konfiguration, und es bleibt deshalb noch die Frage nach der Konfiguration der einzelnen Salze offen. In dieser Hinsicht lassen die vielfachen z. T. reversiblen Übergänge zwischen den verschiedenen Substanzen zunächst den Schluß zu, daß sämtliche aufgefundenen Salze ein und derselben Reihe angehören, also entweder die Cis- oder die Trans-Konfiguration besitzen.

Eine Entscheidung darüber, ob die beschriebenen Salze als Cis- oder Trans-Verbindungen zu formulieren sind, ist auf folgende Weise möglich. Bei der Oxydation der SO_2 -Halogeno-Tetrammino-Ru(2)-Salze in halogenwasserstoffsaurer Lösung unter geeigneten Bedingungen entstehen ausgezeichnet kristallisierende Dihalogeno-Tetrammino-Salze des dreiwertigen Rutheniums, z. B. $[Ru^{III}(NH_3)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ und $[Ru^{III}(NH_3)_4Br_2]Br \cdot H_2O$. Die zugrundeliegenden Kationen liefern mit verschiedenartigen Anionen Salze, die völlige Analogie zu der Trans-Reihe (Praseo-Salze) der entsprechenden Co(3)-Ammine zeigen¹⁾. Besonders charakteristisch für die Praseo-Salze im Gegensatz zu den Salzen der Cis-Reihe (Violeo-Salzen) ist die leichte Bildung eines sauren Sulfates vom Typus $[Me^{III}(NH_3)_4Cl_2]SO_4H$, das sowohl bei den Co(3)-Amminen wie bei diesen Ru(3)-Amminen existiert.

Inzwischen ist es auch gelungen, die „Violeo-Salze“ des Rutheniums²⁾ nach einer Reaktion zu gewinnen, die gleichzeitig beweisend ist für die Konfiguration. Mit Kenntnis der beiden isomeren Reihen der Dihalogeno-Tetrammino-Ru(3)-Salze läßt sich nun eindeutig zeigen, daß bei der Oxydation der Sulfito-Tetrammino-Salze des zweiwertigen Rutheniums ausschließlich, und zwar quantitativ die Praseo-Ruthen-Salze entstehen. Anzeichen für eine, wenn auch nur geringfügige

¹⁾ K. GLEU, Vortrag auf der Tagung der Chemie-Dozenten in Bonn, April 1937. Z. angew. Chem. 50 (1937), 414.

²⁾ K. GLEU, Vortrag anläßlich Reichstreffen der deutschen Chemiker, Frankfurt a. M., Juli 1937. Z. angew. Chem. 50 (1937), 611.

Bildung von Violeo-Salzen bei dieser Oxydation sind nicht festzustellen. Die experimentellen Tatsachen führen daher zu dem Schluß, daß sämtliche beschriebenen Sulfito-Tetrammino-Ru(2)-Salze einheitlich in der Trans-Konfiguration vorliegen.

Eine Darstellung der in diesem Zusammenhange natürlich interessierenden Salze der isomeren Cis-Reihe der Sulfito-Tetrammine des zweiwertigen Rutheniums ist bisher nicht gelungen.

IV. Zusammenfassung

1. Durch Einwirkung von Natrium-bisulfit auf Salze der Pentammino-Reihe des dreiwertigen Rutheniums entstehen die Verbindungen: $\left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3\text{H})_2 \right]$ farblose derbe Kristalle, fast unlöslich, und $\text{Na}_4 \left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{H})_2 \right] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ kleine weiße schwer lösliche Kristalle. 4 Mol. Kristall- H_2O sind sehr locker gebunden, die beiden restlichen H_2O entweichen bei 110° .

2. Das Tetrammino-Produkt ist der Grundkörper für die Darstellung von:

$(\text{NH}_4)_2 \left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2 \right] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	{ farblose lamellenförmige Kristalle, sehr leicht löslich.
$\left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4 \frac{\text{SO}_2}{\text{Cl}} \right] \text{Cl}$	rotbraune Nadeln, ziemlich schwer löslich.
$\left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4 \frac{\text{SO}_2}{\text{Cl}} \right] \text{SO}_4\text{H} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	{ kleine hellrote rhombische Kristalle, das Kristallwasser wird leicht abgegeben.
$\left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4 \frac{\text{SO}_2}{\text{Br}} \right] \text{Br}$	feine braune Nadeln, recht schwer löslich.
$\left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4 \frac{\text{SO}_2}{\text{H}_2\text{O}} \right] (\text{NO}_3)_2$	{ kleine gelbe Nadeln, schwer löslich bei Gegenwart von Salpetersäure.
$\left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4 \frac{\text{SO}_2}{\text{H}_2\text{O}} \right] \text{S}_2\text{O}_8$	{ perlmutterglänzende hellgelbe Kristallflitter, schwerlöslich. Das innerkomplexe H_2O in beiden Aquo-Salzen ist fest gebunden.

3. Der Beweis für die Zweiwertigkeit des Rutheniums in diesen Salzen gründet sich auf folgende Tatsachen:

a) Der durch genaue Verbrennung bestimmte Wasserstoffgehalt des $\left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3\text{H})_2 \right]$ entspricht 14 H-Atomen und nicht 13 H-Atomen gemäß der Formel $\left[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4 \frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_3\text{H}} \right]$ mit dreiwertigem Ruthenium.

b) Sämtliche Salze zeigen den für das zweiwertige Zentralatom bei der Koordinationszahl 6 theoretisch zu erwartenden Diamagnetismus. Im magnetischen Verhalten stehen diese Sulfito-Ammine des

zweiwertigen Rutheniums im Gegensatz zu den als Ausgangsmaterial benutzten paramagnetischen Ruthen(3)-Amminen.

4. Die beschriebenen Sulfito-Ammine sind Durchdringungskomplexe mit der Koordinationszahl 6 und besitzen demgemäß Oktaederstruktur. Die Tetrammino-Komplexe liegen einheitlich in der Trans-Konfiguration vor, da sie bei geeigneter Oxydation in halogenwasserstoffsaurer Lösung quantitativ in die Trans-Reihe der Dihalogeno-Tetrammino-Ru(3)-Salze (Praseo-Salze) übergehen. Die Darstellung der isomeren Cis-Reihe der Sulfito-Tetrammino-Verbindungen des zweiwertigen Rutheniums ist bisher nicht gelungen.

Jena, Chemisches Laboratorium der Friedrich-Schiller-Universität.

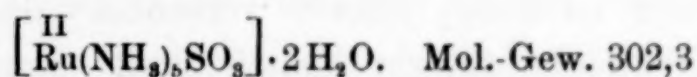
Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1938.

Sulfito-Ammine des zweiwertigen Rutheniums. Pentammino-Reihe (Ruthen-Ammine. III.)

Von KARL GLEU und WILLY BREUEL

I. Der Grundkörper der Pentammino-Reihe, $\left[\overset{\text{II}}{\text{Ru}}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3 \right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die in der vorangehenden Mitteilung¹⁾ beschriebene Sulfito-Tetrammino-Reihe des zweiwertigen Rutheniums kann leicht durch eine bemerkenswerte Reaktion in die entsprechende Pentammino-Reihe übergeführt werden. Als Ausgangsmaterial dient das $\left[\overset{\text{II}}{\text{Ru}}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_2 \right] \text{Cl}$, für das in wäßriger Lösung ein Gleichgewicht besteht: $\left[\overset{\text{II}}{\text{Ru}}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_2 \right] \text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \left[\overset{\text{II}}{\text{Ru}}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O} \right] \text{Cl}_2$. Wegen dieses Gleichgewichtes besitzt das innerkomplexe Cl-Atom bzw. H₂O-Molekül im Chloro- bzw. Aquo-Salz eine große Beweglichkeit, die sich besonders ausgeprägt im Verhalten gegen Ammoniak ausdrückt. Schon beim Übergießen des braunroten $\left[\overset{\text{II}}{\text{Ru}}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_2 \right] \text{Cl}$ mit wäßrigem Ammoniak erfolgt augenblicklich Entfärbung und bei geeigneter Konzentration fallen in der Kälte farblose glänzende Blättchen aus, die 5 Mol NH₃ auf 1 Atom Ru gebunden enthalten.



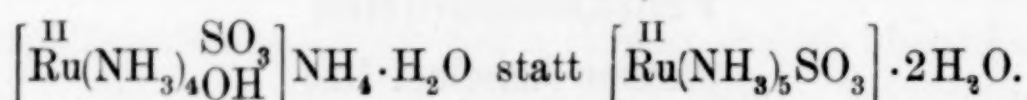
	Gefunden	Berechnet	
Ru	33,40	33,44	Ru : NH ₃ : SO ₃ = 1 : 4,99 : 1,00
NH ₃	28,00	28,16	
SO ₃	26,50	26,48	

Die Substanz ist nicht sehr beständig, so daß auf eine gesonderte Bestimmung des Kristallwassers verzichtet wurde. Die Unbeständigkeit gibt sich schon äußerlich an der Blaufärbung zu erkennen, die der Stoff in fester Form oder in wäßriger Lösung allmählich annimmt.

¹⁾ K. GLEU, W. BREUEL u. K. REHM, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 201.

Die Blättchen sind in reinem Wasser leicht löslich, weniger in starkem Ammoniak.

Die Bildung dieses Körpers aus $\left[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_2\right]\text{Cl}$ und Ammoniak findet schon bei Zimmertemperatur in verdünnt wäßriger Lösung so augenblicklich statt, daß man als Reaktionsprodukt zunächst ein Salz der Tetrammino-Reihe mit derselben Summenformel vermuten würde:



In Wirklichkeit erfolgt aber die innerkomplexe Bindung eines weiteren Moleküls Ammoniak zu einem Stoff der Pentammino-Reihe, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die äußerlich von der einer Ionen-Reaktion kaum zu unterscheiden ist. Die Pentammino-Struktur folgt aus 2 Tatsachen:

Erstens entsteht bei der Oxydation in salzsaurer Lösung Chloro-Purpureo-Ruthenchlorid $\left[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}\right]\text{Cl}_2$ in den charakteristischen, schwerlöslichen, kleinen gelben Kristallen. Um jede Täuschungsmöglichkeit auszuschließen, wurden die Kristalle noch analysiert; sie erwiesen sich einwandfrei als reines $\left[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}\right]\text{Cl}_2$. Zweitens zeigt sich die Pentammino-Struktur des Einwirkungsproduktes von Ammoniak auf $\left[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_2\right]\text{Cl}$ darin, daß durch Säuren nicht die Tetrammino-Salze zurückentstehen, vielmehr bildet sich eine neue Salzreihe, die durch das Ion $\left[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2\right]^{++}$ charakterisiert ist.

Mit der Formulierung des Grundkörpers als $\left[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3\right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, d. h. als Komplex ohne elektrische Ladung, scheint die Leichtlöslichkeit dieser Substanz zunächst schwer vereinbar, da derartige Verbindungen im allgemeinen schwer löslich sind. Nun ist von RAY¹⁾ ein Sulfito-Co(3)-Ammin $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OH}\text{SO}_3\right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dargestellt worden, das strukturell dem $\left[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3\right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ völlig entspricht und demgemäß bei analoger Zusammensetzung analoge Kristallform und analoge Löslichkeitseigenschaften besitzt. Auch RAY hebt bei der Beschreibung des $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OH}\text{SO}_3\right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die auffallende Leichtlöslichkeit hervor und liefert für diese Tatsache eine Erklärung, die wortgetreu auf das

¹⁾ P. R. RAY, J. Indian chem. Soc. 4 (1927), 64.

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]^{II} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Anwendung finden kann und deshalb an dieser Stelle nicht wiederholt zu werden braucht.

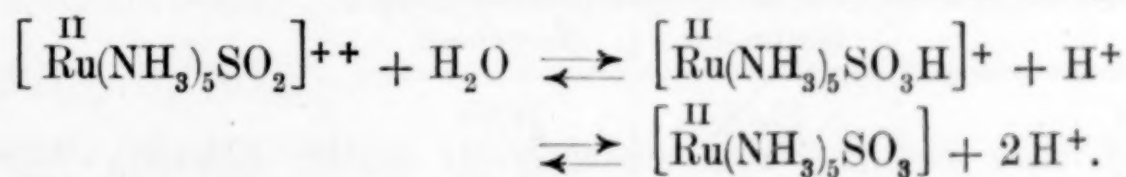
II. SO_2 -Pentammino-Ru(2)-Salze

A. Allgemeines über diese Salzreihe

Die aus $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Mineralsäuren entstehenden Salze des Ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]^{++}$ sind als SO_2 -Komplexe rötlich wie die SO_2 -Komplexe der Tetrammino-Reihe, während der Grundkörper $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ farblos ist wie die farblosen Tetrammino-Ru(2)-Salze mit $[\text{SO}_3]^{--}$ und $[\text{SO}_3\text{H}]^-$ als Liganden. Die Zweiwertigkeit des Rutheniums in der Schwefeldioxyd-Pentammino-Reihe folgt daraus, daß sich diese Salze ohne Oxydation bzw. Reduktion aus der Tetrammino-Reihe des Ru^{II} bilden. Damit steht in Übereinstimmung, daß auch diese Pentammino-Verbindungen sämtlich diamagnetisch sind, wie es theoretisch bei der Koordinationszahl 6 für ein zweiwertiges Ru als Zentralatom zu erwarten ist.

Das SO_2 ist auch in den Pentammino-Salzen stark komplex gebunden; die Salze können z. B. längere Zeit in mineralsaurer Lösung gekocht werden, ohne daß Schwefeldioxyd in Freiheit gesetzt wird. Mit wäßrigem Ammoniak tritt sofort Entfärbung ein unter Rückbildung des Grundkörpers $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Eine Abspaltung des SO_2 ohne völlige Zerstörung des Komplexes wäre von Interesse wegen der Möglichkeit, die Weiteraddition von Ammoniak bis zur Hexammino-Reihe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ durchzuführen. Die Darstellung derartiger SO_2 -freier Ru(2)-Ammine ist bisher nicht gelungen.

In wäßriger Lösung reagieren die SO_2 -Pentammino-Ru(2)-Salze stark sauer. Diese saure Reaktion beruht auf dem Gleichgewicht:



Die Randstufen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]^{++}$ und $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$ sind bekannt, während die Bemühungen zur Isolierung der theoretisch vermuteten Zwischenstufe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3\text{H}]^+$ bisher ohne Erfolg geblieben sind. In den 3 Ionen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]^{++}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3\text{H}]^+$ und $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$ liegt ein besonders einfaches Beispiel vor für die 3 Möglichkeiten bei der einzähligen komplexchemischen Bindung der schwefligen Säure, nämlich nullwertig als $[\text{SO}_2]$, einwertig als $[\text{SO}_3\text{H}]^-$ und zweiwertig als $[\text{SO}_3]^{--}$.

B. Beschreibung der einzelnen Salze

1. Das Chlorid $\left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2\right]\text{Cl}_2$

Dieses Salz bildet sich durch kurzes Aufkochen von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit verdünnter überschüssiger Salzsäure. Die Lösung färbt sich dabei dunkelrot und scheidet beim Erkalten derbe dunkelrote Kristalle ab von der Zusammensetzung:

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]\text{Cl}_2$. Mol.-Gew. 321,2

	Gefunden	Berechnet
Ru	31,49	31,47
NH ₃	26,43	26,51
SO ₂	20,04	19,94
Cl.	22,05	22,08
Summe	100,01	100,00

$\text{Ru} : \text{NH}_3 : \text{SO}_2 : \text{Cl} =$
1 : 4,99 : 1,00 : 2,00

Das $\left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2\right]\text{Cl}_2$ ist äußerlich dem $\left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_2\right]\text{Cl}$ sehr ähnlich. Nur ist das Chloro-Tetrammino-Produkt erheblich schwerer löslich als das Pentammino-Chlorid. In Hinblick auf die Löslichkeit bestehen ähnliche Beziehungen wie zwischen Luteochlorid und Chloro-Purpureo-Chlorid.

2. Das Bromid $\left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2\right]\text{Br}_2$

Die Reaktion zwischen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und verdünnter Bromwasserstoffsäure verläuft wie die entsprechende Umsetzung mit Salzsäure. Beim Erwärmen bildet sich eine tief rotbraune Lösung, aus der sich beim Erkalten kurze rotbraune, unregelmäßig begrenzte Prismen abscheiden, die bei Gegenwart von überschüssiger Bromwasserstoffsäure nur mäßig löslich sind

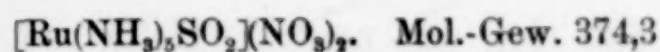
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]\text{Br}_2$. Mol.-Gew. 410,1

	Gefunden	Berechnet
Ru	24,69	24,64
NH ₃	20,78	20,76
SO ₂	15,66	15,62
Br	38,82	38,98
Summe	99,95	100,00

$\text{Ru} : \text{NH}_3 : \text{SO}_2 : \text{Br} =$
1 : 4,99 : 1,00 : 1,99

3. Das Nitrat $\left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2\right](\text{NO}_3)_2$

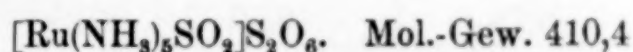
Man erhält dieses Salz durch Zusatz von starker Salpetersäure zu einer wäßrigen Lösung von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der Kälte, worauf unmittelbar die Kristallisation des Nitrats in kleinen hell-roten Nadeln erfolgt.



	Gefunden	Berechnet	
Ru	27,08	27,01	Ru : N : SO ₂ = 1 : 7,01 : 1,00
N (gesamt) . .	26,24	26,19	
SO ₂	17,03	17,11	

4. Das Dithionat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$

Zur Darstellung vermischt man sehr verdünnte Lösungen von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Dithionsäure. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur kristallisieren lange glänzende Nadeln von hell-roter Farbe, die sehr schwer löslich sind.



	Gefunden	Berechnet	
Ru	24,62	24,63	Ru : NH ₃ : SO ₂ = 1 : 5,00 : 3,00
NH ₃	20,70	20,75	
SO ₂ (gesamt) .	46,77	46,82	

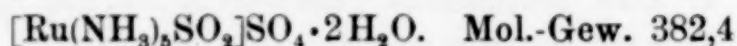
5. Die Sulfate $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2](\text{SO}_4\text{H})_2$, $(\text{NH}_4)_2\{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$

Das Verhalten von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegenüber Schwefelsäure ist insofern von Interesse als bei mittleren Schwefelsäure-Konzentrationen nicht stöchiometrisch zusammengesetzte Mischkristalle entstehen, die prachtvolle rote Prismen bilden und äußerlich den Eindruck einer einheitlichen Verbindung liefern. Diese Mischkristallbildung erfolgt über fast den gesamten Konzentrationsbereich einer wäßrigen Schwefelsäure. Die Komponenten der Mischkristalle sind das neutrale Sulfat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und das saure Sulfat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2](\text{SO}_4\text{H})_2$.

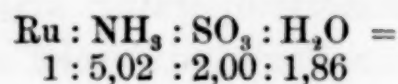
Das neutrale Sulfat kristallisiert rein nur bei sehr geringer Schwefelsäure-Konzentration aus (kleiner als 0,3 n-H₂SO₄), das saure Sulfat als Bodenkörper ist rein erst bei extrem hoher Schwefelsäure-Konzentration (größer als 30 n-H₂SO₄) beständig. In dem ganzen Intervall zwischen rund 0,3 n-H₂SO₄ und 30 n-H₂SO₄ erhält man Mischkristalle, deren Gehalt an saurem Sulfat monoton mit steigender Schwefelsäure-Konzentration wächst. Auf die Wiedergabe der zahlreichen Analysen, die diesen Sachverhalt beweisen, soll hier verzichtet werden; es mag nur noch betont sein, daß die Analysen

eindeutig zeigen, daß sich das neutrale Sulfat an der Mischkristallbildung bei beliebigem Komponentenverhältnis immer mit den 2 Mol Kristall- H_2O beteiligt.

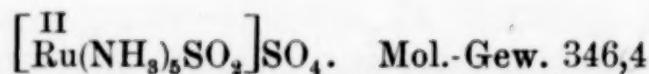
Das reine neutrale Sulfat erhält man nach dem Gesagten aus $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Schwefelsäure unter Vermeidung eines größeren Schwefelsäure-Überschusses in roten prismatischen Kristallen.



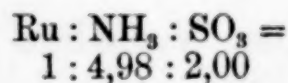
	Gefunden	Berechnet
Ru	26,40	26,43
NH_3	22,32	22,27
SO_3	41,79	41,88
Kristall- H_2O .	8,73	9,42
Summe	99,24	100,00



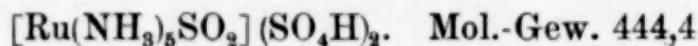
Das Kristallwasser ist locker gebunden, es entweicht schon bei Zimmertemperatur im Vakuum über P_2O_5 . Analyse des so entwässerten Sulfats:



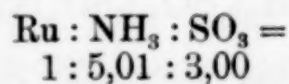
	Gefunden	Berechnet
Ru	29,12	29,18
NH_3	24,46	24,59
SO_3	46,30	46,23
Summe	99,88	100,00



Das saure Sulfat kristallisiert in stöchiometrischer Zusammensetzung aus 30 n- H_2SO_4 in feinen stäbchenförmigen orangeglänzenden Kristallen.

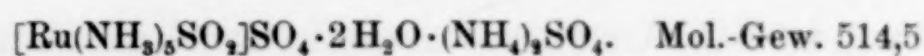


	Gefunden	Berechnet
Ru	22,72	22,75
NH_3	19,20	19,16
SO_3	53,96	54,04



Auch dieses saure Sulfat ist diamagnetisch wie die übrigen neutralen Salze.

Wenn man ein Gemisch konzentrierter Lösungen von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit H_2SO_4 bis gerade zur sauren Reaktion versetzt, so scheiden sich kleine derbe rote Kristalle ab, die ein Doppelsulfat aus Ammoniumsulfat und dem neutralen Sulfat darstellen.



	Gefunden	Berechnet	
Ru	19,69	19,64	Ru : NH ₃ : SO ₃ = 1 : 7,00 : 2,99
NH ₃	23,21	23,17	
SO ₃	46,58	46,68	

Dieses Salz ist insofern von Interesse, als es in der Zusammensetzung genau den BRINTZINGER'schen zweischaligen Komplexen entspricht. Aus der Formulierung $(\text{NH}_4)_2 \left\{ [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right\}$ erkennt man, daß die Koordinationszahl der zweiten Schale gleich 4 ist in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Strukturgesetz für die Bildung zweischaliger Komplexe.

III. Allgemeine Folgerungen

für das komplexchemische Verhalten der schwefligen Säure

Die in dieser und der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Sulfito-Ammine des zweiwertigen Rutheniums zeigen, daß die schweflige Säure in drei Formen komplex gebunden werden kann, und zwar als $[\text{SO}_2]$, $[\text{SO}_3\text{H}]^-$ und $[\text{SO}_3]^{--}$. Komplexe mit $[\text{SO}_3\text{H}]^-$ und $[\text{SO}_3]^{--}$ als Liganden sind in anderen Fällen zahlreich bekannt, dagegen stellen die Verbindungen mit komplex gebundenem nullwertigem $[\text{SO}_2]$ einen neuen Typus dar. Man kann diese Schwefeldioxyd-Komplexe in Analogie setzen zu den Carbonylen, denn CO und SO₂ sind bei Betrachtung der Elektronenformeln insofern analog, als am C- bzw. S-Atom ein „freies“ Elektronenpaar vorhanden ist. Dieses freie Elektronenpaar kann unter Einlagerung in die Elektronenkonfiguration eines Zentralatoms die Komplexbindung bewirken.

Eine weitere grundsätzlich nicht verschiedene Auffassung ist die, daß man SO₂ einerseits und H₂O bzw. NH₃ andererseits als analog betrachtet im Sinne der schönen Untersuchungen von G. JANDER¹⁾ über den Parallelismus der Chemie in SO₂ und H₂O als Lösungsmittel. Komplexchemisch kommt die Analogie zwischen SO₂ und H₂O oder NH₃ dadurch zum Ausdruck, daß auch bei H₂O bzw. NH₃ die Komplexbildung durch ein freies Elektronenpaar bewirkt wird.

Theoretisch ist damit die Existenz von SO₂-Komplexen ohne weiteres verständlich, und es wird viele Chemiker geben, denen schon früher bei systematischer Betrachtung der bekannten Komplexverbindungen das Fehlen solcher SO₂-Komplexe aufgefallen ist. Mit

¹⁾ G. JANDER u. K. WICKERT, Z. physik. Chem. Abt. A 178 (1936), 57.

der Auffindung der SO_2 -Ammine des zweiwertigen Rutheniums ist diese seit langem empfundene Lücke in der Systematik der Komplexverbindungen ausgefüllt.

Für die drei Möglichkeiten der komplexchemischen Betätigung der schwefligen Säure (SO_2 , SO_3H oder SO_3 als Ligand) kann man weiter aus den mitgeteilten Ergebnissen beider Abhandlungen eine einfache Beziehung ableiten. Man erkennt, daß sämtliche Sulfito-Ru(2)-Ammine einheitlich mit der Koordinationszahl 6 formulierbar sind unter der Annahme, daß die schweflige Säure in diesen Komplexen immer einzählig ist unabhängig von der Wertigkeit des Liganden. Tabellarisch zusammengefaßt erhält man folgende Gesetzmäßigkeit für das komplexchemische Verhalten der schwefligen Säure:

Ligand	$[\text{SO}_2]$	$[\text{SO}_3\text{H}]^-$	$[\text{SO}_3]^{--}$
wertig	0	1	2
zählig	1	1	1

Dieser Ableitung liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die beschriebenen Sulfito-Ru(2)-Ammine sämtlich einkernig sind.

Die weitere Frage, ob die Einzähligkeit der schwefligen Säure auch in anderen Komplexverbindungen ausnahmslos erfüllt ist, soll an dieser Stelle nicht diskutiert werden.

IV. Zusammenfassung

1. Von der Pentammino-Reihe der Sulfito-Ru(2)-Ammine werden folgende Substanzen beschrieben:

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	farblose Blättchen, leicht löslich.
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]\text{Cl}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{rotbraune Kristalle, leichter löslich als} \\ [\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_2]\text{Cl} \end{array} \right.$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]\text{Br}_2$	rotbraune kurze Prismen, mäßig löslich.
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2](\text{NO}_3)_2$	kleine hellrote Nadeln, ziemlich schwer löslich.
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]\text{S}_2\text{O}_8$	lange glänzende hellrote Nadeln, schwer löslich.
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{rote Prismen, mäßig löslich. Das Kristallwasser} \\ \text{wird leicht abgegeben.} \end{array} \right.$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2](\text{SO}_3\text{H})_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{stäbchenförmige orange Kristalle. Nur bei hoher} \\ \text{H}_2\text{SO}_4\text{-Konzentration (> 30 n) als Bodenkörper} \\ \text{beständig.} \end{array} \right.$
$(\text{NH}_4)_2 \left\{ [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right\}$	kleine derbe rote Kristalle.

2. Sämtliche Verbindungen enthalten das Ruthenium in der zweiwertigen Stufe und sind demgemäß als Durchdringungskomplexe mit der Koordinationszahl 6 diamagnetisch.

3. Für das komplexchemische Verhalten der schwefligen Säure in den beschriebenen Sulfito-Ru(2)-Amminen läßt sich unter der Voraussetzung der Einkernigkeit die ausnahmslose Einzähligkeit ableiten:

Ligand	[SO ₂]	[SO ₂ H] ⁻	[SO ₃] ^{- -}
wertig	0	1	2
zählig	1	1	1

4. Anmerkung. Den berechneten Analysen liegt schon das neue Atomgewicht Ru = 101,1 zugrunde, das sich aus dem Verhältnis Ru(NH₃)₅Cl₃:Ru ergibt¹⁾. Über diese Neubestimmung des Ruthen-Atomgewichtes wird demnächst ausführlich berichtet werden.

¹⁾ K. GLEU, Vortrag anläßlich Reichstreffen der deutschen Chemiker, Frankfurt a. M., Juli 1937. Z. angew. Chem. 50 (1937), 611.

*Jena, Chemisches Laboratorium der Friedrich-Schiller-Universität,
den 27. Januar 1938.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1938.

Das Atomgewicht des Neodyms

Von O. HÖNIGSCHMID und F. WITTNER

Das chemische Atomgewicht des Neodyms erschien durch die sorgfältigen Untersuchungen von BAXTER und seinen Schülern¹⁾ aus den Jahren 1911 und 1916 ausgezeichnet gesichert. Das verwendete Neodymmaterial war sorgfältig gereinigt, die in den analysierten Fraktionen noch vorhandenen geringen Mengen der Nachbarerden Samarium und Praseodym wurden spektroskopisch quantitativ bestimmt und die gefundenen Atomgewichtswerte entsprechend korrigiert. Die verwendete Bestimmungsmethode, Messung des wasserfreien Trichlorids mit Silber, ist einwandfrei durchgeführt, so daß der Mittelwert aller Analysen, $Nd = 144,268$ als das wahrscheinlichste Atomgewicht des Neodyms betrachtet werden konnte. Um so mehr mußte es überraschen, als ASTON²⁾ vor 3 Jahren bei der quantitativen Auswertung des Massenspektrums des Neodyms zu dem auffallend niedrigen Wert 143,5 gelangte. Die große Differenz von 0,8 Einheiten gehört mit zu den größten, die ASTON bei den seltenen Erden zwischen den massenspektroskopischen und den internationalen Werten festgestellt hat.

Wir hatten nun Gelegenheit eine chemische Atomgewichtsbestimmung des Neodyms auszuführen, da Dr. W. FEIT uns freundlicherweise 2 Neodympräparate zur Verfügung stellte, die er für atomgewichtsrein hielt. Das eine davon verwendete er selbst in Gemeinschaft mit PRZIBYLLA³⁾ 1905 zu einer Atomgewichtsbestimmung, die nach der von ihm ausgearbeiteten titrimetrischen Methode den Wert 144,5 ergab. Frau Dr. I. NODDACK hatte die Freundlichkeit eine genaue röntgenspektroskopische Untersuchung der beiden Neodympräparate auszuführen und die Beimengungen an fremden Erden quantitativ zu bestimmen. Sie konnte feststellen, daß keine der

¹⁾ G. P. BAXTER u. H. C. CHAPIN, J. Amer. chem. Soc. **33** (1911), 1 und G. P. BAXTER, W. H. WHITCOMB, O. I. STEWART u. H. C. CHAPIN, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916), 302.

²⁾ F. W. ASTON, Proc. Roy. Soc. A. **146** (1934), 46.

³⁾ W. FEIT u. K. PRZIBYLLA, Z. anorg. allgem. Chem. **43** (1905), 202.

anderen Erden zwischen Lanthan und Cassiopeium in größerer Menge als 0,04% vorhanden sein könne. Bei einem so reinen Neodympräparate kommen als mögliche Beimengungen nur die unmittelbaren Nachbarn Samarium und Praseodym in Betracht. Wenn das eine oder andere der beiden Elemente selbst in der höchst zulässigen Menge von 0,04% vorhanden wäre, würde das Atomgewicht erst in der dritten Dezimale, und zwar um etwa 2 Einheiten erniedrigt, respektiv erhöht werden. Wir glauben deshalb auf Grund dieses von Frau I. NODDACK garantierten quantitativen Befundes beide uns zur Verfügung stehende Neodympräparate als atomgewichtsrein betrachten zu dürfen. In der Folge bezeichnen wir mit Nd I das von FEIT und PRZIBYLLA 1905 zur Atomgewichtsbestimmung benutzte Präparat und mit Nd II das andere, welches uns in Form eines Neodym-Magnesiumnitrats zur Verfügung gestellt wurde.

Unsere Analysen ergaben für beide Präparate in vollkommen übereinstimmender Weise das Atomgewicht $Nd = 144,27$, wodurch der internationale Wert bestätigt wird.

Experimenteller Teil

Das Präparat Nd I erhielten wir als Neodymoxalat, das abgesehen von Spuren Magnesium und Calcium vollkommen rein sein sollte. Wir verglühnten das Oxalat im elektrischen Ofen im Platintigel zu Oxyd, lösten das reinblau gefärbte Oxyd in destillierter Salzsäure, filtrierten die Lösung durch einen Platin-Neubauertigel und fällten aus der stark sauren Lösung mit Oxalsäure, die in üblicher Weise gereinigt war, das Oxalat aus. Das gut gewaschene Salz wurde getrocknet, zu Oxyd verglühnt, dieses wieder in Salzsäure gelöst und nun zum zweitenmal als Oxalat gefällt. Durch diese zweimalige Oxalatfällung in stark saurer Lösung wurden zuverlässig etwa vorhandene Erdalkalimetalle wie Magnesium und Calcium entfernt.

Zur Gewinnung des Chlorids wurde das reine Erdoxyd in konstant siedender Salzsäure gelöst, die Lösung durch einen Platin-Neubauertigel filtriert und in einem Platintopf unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei das Chlorid zum überwiegenden Teil abgeschieden wurde. Die Kristalle wurden zur möglichst vollständigen Abtrennung der Mutterlauge im Platintrichter scharf zentrifugiert und rasch über geschmolzenes Ätzkali in den Vakuumexsikkator gebracht.

Das Präparat Nd II, das als Magnesiumdoppelnitrat vorlag, wurde zunächst in wäßriger, mit Salzsäure angesäuerter Lösung,

mit überschüssigem Ammoniak gefällt, das Neodymhydroxyd gut gewaschen, in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt. Das Filtrat dieser 2. Fällung gab keine Reaktion auf Magnesium mit Natriumphosphat. Nach Auflösung des Hydroxyds in konstant siedender Salzsäure wurde mit Oxalsäure das Oxalat gefällt. Nun folgte Verglühen des Oxalats Auflösen des Oxyds in Salzsäure, nochmalige Oxalatfällung und wiederum Verglühen zu Oxyd. Die Gewinnung des Trichlorids aus dem nunmehr reinen Oxyd erfolgte in gleicher Weise wie bei der Aufarbeitung des Präparates Nd I beschrieben.

Die Vorbereitung des Trichlorids zur Wägung und Analyse geschah nach der seinerzeit von BAXTER ausgearbeiteten Vorschrift durch Erhitzen des im Vakuumexsikkator vorgetrockneten Salzes im Chlorwasserstoffstrom bei allmählich bis 450° gesteigerter Temperatur. In einzelnen Fällen wurde das nunmehr wasserfreie Salz durch rasche Steigerung der Temperatur geschmolzen. Es zeigte sich keinerlei Unterschied in den Resultaten der Analysen des lediglich bis 450° erhitzten und des geschmolzenen Salzes. Wir bestätigten damit die schon von BAXTER gemachte Erfahrung, daß wenigstens im Falle der Chloride der seltenen Erden ein längeres Erhitzen auf 450° genügt, um sie vollkommen wasserfrei zu erhalten.

Zur Aufnahme des Trichlorids während der Trocknung diente ein Platinschiffchen, das in dem bekannten Einfüllapparat von RICHARDS und PARKER erhitzt wurde.

Die Wägung wurde mit Gegengewichten ausgeführt und für das Vakuum korrigiert. Hierbei kamen folgende Vakuumkorrekturen zur Anwendung, die mit einer mittleren Luftdichte von 0,00113 berechnet sind.

	Spezifisches Gewicht	Vak. Korr. für 1 g		Spezifisches Gewicht	Vak. Korr. für 1 g
Messing	8,4		AgCl	5,56	+ 0,068
Ag	10,49	– 0,027	NdCl ₃	4,134	+ 0,139

Die Analyse erfolgte in üblicher Weise durch Bestimmung der beiden Verhältnisse NdCl₃:3 Ag:3 AgCl mittels nephelometrischer Titration und Wägung des dabei gefällten Chlorsilbers.

In der folgenden Tabelle sind alle ausgeführten Analysen zusammengestellt.

Verhältnis $\text{NdCl}_3 : 3\text{Ag} : 3\text{AgCl}$

Nr.	Präparat	NdCl ₃	Ag	NdCl ₃ :3 Ag	At.-Gew. v. Nd	AgCl	NdCl ₃ :3 AgCl	At.-Gew. v. Nd
(NdCl ₃ bei 450° in HCl getrocknet)								
1	I.	2,27815	2,94163	0,77445	144,273	3,90844	0,58288	144,274
2	I.	2,49290	3,21892	0,77445	144,273	4,27688	0,58288	144,273
3	II.	3,18825	4,11686	0,77444	144,268	5,47000	0,58286	144,266
4	II.	3,59299	4,63933	0,77446	144,276	6,16424	0,58288	144,272
Mittel					144,272	Mittel 144,272		
(NdCl ₃ in HCl geschmolzen)								
5	I.	3,63095	4,68846	0,77445	144,270	6,22951	0,58286	144,267
6	II.	4,31489	5,57154	0,77445	144,273	7,40277	0,58288	144,272
7	II.	3,95113	5,10171	0,77447	144,279	6,77862	0,58288	144,274
Mittel					144,274	Mittel 144,271		
Gesamtmittel					144,273	Gesamtmittel 144,271		

Die ausgeführten Analysen der beiden Neodymproben ergeben für das Atomgewicht des Neodyms den Wert $\text{Nd} = 144,27$, welcher mit dem international gültigen, auf BAXTER's Bestimmungen basierenden Atomgewicht vollkommen übereinstimmt. Wir müssen deshalb annehmen, daß ASTON's bedeutend niedrigerer Wert $143,5 \pm 0,2$ den Tatsachen nicht entspricht und seine Auswertung des Massenspektrums in bezug auf die Zahl der Isotopen, beziehungsweise deren Mengenverhältnisse einer Korrektur bedarf.

Nachtrag. Infolge äußerer Umstände war es uns nicht möglich, diese schon im Frühsommer 1937 im Konzept fertiggestellte Mitteilung rechtzeitig zum Druck zu bringen, und wir mußten uns auch im Herbst mit einer kurzen „Originalmitteilung“ in den Naturwissenschaften¹⁾ begnügen, in welcher wir nur das Resultat unserer Bestimmungen angaben sowie darauf hinwiesen, daß nach einem inzwischen zu unserer Kenntnis gelangten Befund DEMPSTER's²⁾ das Neodym, neben den fünf von ASTON angegebenen Isotopen auch noch zwei neue schwerere Atomarten der Massen 148 und 150 enthalten soll, wodurch die Diskrepanz zwischen dem internationalen und dem ASTON'schen Atomgewicht des Neodyms ihre Erklärung finden könnte. Bezugnehmend auf unsere Notiz teilten nunmehr MATTAUCH und HAUCK³⁾ die Ergebnisse ihrer Untersuchung über das Massenspektrum des Neodyms mit. Sie bestätigten die Existenz der beiden von DEMPSTER gefundenen schweren Isotopen, zeigten aber, daß deren

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID, Naturwiss. 25 (1937), 701.

²⁾ A. I. DEMPSTER, Phys. Rev. 51 (1937), 289.

³⁾ I. MATTAUCH u. V. HAUCK, Naturwiss. 25 (1937), 781.

Menge bei weitem nicht ausreicht, um die beobachtete Atomgewichts-Differenz zu erklären, daß hierzu vielmehr auch noch eine von ihnen durchgeführte Korrektur der Mengenverhältnisse sämtlicher Isotopen notwendig ist. Durch Auswertung ihres Massenspektrums berechnen sie mit dem Packungsanteil -5 und dem Umrechnungsfaktor $1,000275$ (SMYTHE) das chemische Atomgewicht des Neodyms zu $144,29 \pm 0,03$ in bester Übereinstimmung mit unserem internationalen Wert, $144,27$, den wir also als sehr gut gesichert betrachten können.

Zusammenfassung

Es wurden zwei reine, von Dr. W. FEIT zum Zwecke der Atomgewichts-Bestimmung zur Verfügung gestellte Neodym-Präparate von Frau Dr. IDA NODDACK quantitativ röntgenspektroskopisch untersucht und dabei festgestellt, daß keine der Nachbarerden in größerer Menge als $0,04\%$ vorhanden sein könne. Die beiden Präparate waren infolgedessen für die Entscheidung der Frage, ob das international gültige oder das von ASTON aus dem Massenspektrum berechnete, bedeutend niedrigere Atom-Gewicht der Wahrheit entspreche, ausreichend rein.

Aus beiden Neodympräparaten wurde auf dem Wege über das Oxalat und Oxyd durch Auflösen des letzteren in Salzsäure das Trichlorid hergestellt, dieses in üblicher Weise unter Vermeidung jeglicher Hydrolyse entwässert bzw. geschmolzen und mit Silber gemessen.

Die Analysen beider Präparate führten übereinstimmend zu dem Atomgewicht $144,27$, wodurch die Richtigkeit des internationalen Wertes vollkommen bestätigt wird.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1938.

Über Metaphosphorsäuren

II. Mitteilung

Physikalisch-chemische Eigenschaften der Metaphosphorsäuren aus dem kristallinen und amorphen P_2O_5

Von S. GLIXELLI und K. BORATYŃSKI

Mit 2 Abbildungen im Text

In der vorhergehenden Arbeit¹⁾ über Metaphosphorsäurelösungen, die durch die Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids auf Wasser hergestellt worden sind, haben wir unter Berücksichtigung ihrer elektrischen Leitfähigkeit und insbesondere deren Änderungen im Laufe der Zeit den Schluß gezogen, daß die Umwandlung der wäßrigen Metaphosphorsäurelösungen sich mindestens aus zwei Teilvorgängen zusammensetzt: einem, der mit dem Steigen und einem zweiten, der mit dem Sinken der Leitfähigkeit verbunden ist. Den ersten Vorgang haben wir dem Zerfall der polymerisierten Moleküle $(HPO_3)_x$ zu einfacheren und den zweiten deren Hydratisierung zugeschrieben. Wir haben gezeigt, daß Messungen der elektrischen Leitfähigkeit eine empfindliche Methode zur Untersuchung der komplizierten Vorgänge, die bei der Umwandlung der Meta- zur Orthophosphorsäure stattfinden, darstellen.

Wie bekannt, gibt es verschiedene Modifikationen des Phosphor-pentoxyds. Daher kann das von uns angewandte Handelspräparat, obwohl es die Bezeichnung „zur Analyse“ trägt, nicht einheitlich sein, was weitere Komplikationen in der Zusammensetzung der daraus erhaltenen Metaphosphorsäure mit sich bringen kann. Aus diesen Gründen haben wir uns mit der näheren Charakterisierung des P_2O_5 , als des Ausgangsmaterials zur Herstellung der Metaphosphorsäure, befaßt.

Es ist bisher die Existenz zweier Modifikationen, eines kristallinen und eines amorphen Phosphor-pentoxyds sicher festgestellt worden. Die kristalline Modifikation kann durch Sublimation des Handels-

¹⁾ S. GLIXELLI, R. CHRZANOWSKA u. K. BORATYŃSKI, Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936), 402.

präparats dargestellt werden. Der Dampfdruck von 1 Atm. wird nach den neuesten Angaben von SOUTHARD und NELSON¹⁾, die mit älteren übereinstimmen²⁾, bei der Temperatur von 358,9° erreicht. Bei ungefähr 400° verwandelt sich die kristalline Modifikation schnell in die amorphe, was von einem plötzlichen Fallen des Dampfdruckes begleitet ist. Amorphes P_2O_5 schmilzt bei 565,6°¹⁾.

Die Darstellung des kristallinen und des amorphen P_2O_5

Die kristalline, leichtflüchtige Modifikation wurde durch Sublimation des P_2O_5 (MERCK, zur Analyse) in trockenem Sauerstoffstrom in einem eisernen Apparat dargestellt, wobei als Rückstand die amorphe, schwerflüchtige Modifikation erhalten wurde³⁾. Dabei ergab die Sublimation bei 300° im Mittel 25 g des kristallinen P_2O_5 aus 50 g des Handelspräparats, während bei höheren und tieferen Temperaturen die Ausbeuten geringer waren. Die Sublimation unter vermindertem Druck von etwa 15 mm Hg in einem Apparat aus Glas bei der Temperatur von 250° lieferte etwa 40 g der kristallinen Modifikation aus 50 g P_2O_5 . Bei der wiederholten Sublimation unter vermindertem Druck geht das kristalline Pentoxyd fast vollständig bei der Temperatur von 250° über. Manchmal wurden sehr gut ausgebildete Kristalle erhalten.

Das spezifische Gewicht des kristallinen Phosphorpentoxyds, im Pyknometer in trockenem Benzol bzw. Benzin bei 20° bestimmt, beträgt $2,284 \pm 0,001$. [Nach BILTZ und HÜLSMANN⁴⁾ beträgt das spezifische Gewicht des kristallinen P_2O_5 2,330 bei der Temperatur von -78°.] Das spezifische Gewicht des Handelspräparats ist $2,288 \pm 0,002$ bei 20°.

Die röntgenographische Analyse, die im hiesigen Institut nach der Methode von DEBYE-SCHERRER, HULL ausgeführt wurde⁵⁾, zeigt einen großen Unterschied der inneren Struktur der kristallinen und der amorphen Modifikation. Während die Diagramme des kristallinen P_2O_5 eine Reihe von 16 scharf ausgeprägten, für deutlich kristalline Stoffe typischen Interferenzlinien zeigen, wurden in den Diagrammen der amorphen Modifikation nur drei sehr schwache unscharfe Inter-

¹⁾ J. C. SOUTHARD u. R. A. NELSON, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 911.

²⁾ Vgl. dazu M. FRANDSEN, Bur. Standards J. Res. **10** (1933), 35.

³⁾ Vgl. dazu K. BORATYŃSKI, Roczniki Chem. **13** (1933), 340.

⁴⁾ W. BILTZ u. O. HÜLSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932), 377.

⁵⁾ K. BORATYŃSKI u. A. NOWAKOWSKI, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **194** (1932), 89; **196** (1933), 691; A. NOWAKOWSKI, Roczniki Chem. **13** (1933), 346.

ferenzlinien festgestellt, was auf ein teilweises Verschwinden der Kristallanisotropie, möglicherweise im Zusammenhang mit der Polymerisation der letzten Modifikation, hinweist. Übrigens fehlt noch die genaue Kenntnis der Raumgruppe des Phosphorsäureanhydridkristalls¹⁾.

Die Röntgendiagramme des Handelspräparats und die der kristallinen Modifikation sind identisch. Dieser Tatbestand sowie die nahen Werte der spezifischen Gewichte des Handelspräparats und des kristallinen P_2O_5 und auch die Tatsache, daß bei der Sublimation des Handelspräparats unter vermindertem Druck und nicht zu hoher Temperatur die kristalline Modifikation mit 80%iger Ausbeute gewonnen werden kann, weisen darauf hin, daß das Handelspräparat sich hauptsächlich aus dem feinst verteilten Pulver der kristallinen Modifikation zusammensetzt.

Die elektrische Leitfähigkeit der Metaphosphorsäuren aus dem kristallinen und amorphen P_2O_5

Die Metaphosphorsäure wurde, wie vorher, durch portionsweises Einbringen des P_2O_5 unter energischem Rühren in ein gekühltes Eiswassergemisch hergestellt.

Die kristalline Modifikation löst sich ziemlich rasch, aber viel ruhiger als das Handelspräparat, was zweifelsohne auf den Unterschied in dem Verteilungsgrad zurückzuführen ist. Die vorübergehende Temperaturerhöhung bei der Einwirkung des kristallinen P_2O_5 auf Wasser ist deshalb kleiner und die entstehende Säure dürfte wohl geringere Mengen der Produkte einer weiteren Hydratisierung enthalten und somit eine einheitlichere Zusammensetzung haben.

Ganz anders verhält sich die amorphe Modifikation beim Berühren mit Wasser. Es findet hier eine Art von Quellung statt, worauf eine milchartige Suspension entsteht. Nach Zugabe von 0,5 Mol P_2O_5 auf ein Liter bildet sich ein dickes Gel, das sich bei der Temperatur von 25° erst nach etwa 30 Minuten und bei 0° nach einigen Stunden klärt.

Die Konzentration wurde immer gravimetrisch nach der Überführung der Meta- in die Orthophosphorsäure bestimmt und, um die Möglichkeit für den Vergleich von verschiedenen Phosphorsäuren miteinander zu haben, in Mol P_2O_5 im Liter ausgedrückt. Aus denselben Gründen wurde die molekulare Leitfähigkeit, bezogen auf 1 Mol

¹⁾ L. R. MAXWELL, S. B. HENDRICKS u. L. S. DEMING, J. chem. Physics 5 (1937), 626.

P_2O_5 , aus der Gleichung $\Lambda_{P_2O_5} = \frac{\kappa}{c} \cdot 1000$ berechnet, worin c der Gehalt an P_2O_5 in Mol im Liter bedeutet.

Für die Herstellung der Metaphosphorsäure wurde das kristalline bei 350° gewonnene P_2O_5 benutzt. Um angenähert den Hydratisierungsgrad zu bestimmen, wurde die Anfangslösung von der Konzentration etwa 0,5 Mol P_2O_5 , mit Methylorange und Phenolphthalein nach SABATIER¹⁾ titriert (vgl. auch I. Mitteilung, S. 406). Gefunden wurden 84% der nichthydratisierten Metaphosphorsäure.

Gleicherweise wurde auch aus dem bei der Sublimation bei 350° nichtflüchtigen Rückstand und Wasser eine an P_2O_5 0,5-molare Metaphosphorsäurelösung hergestellt. Da aber hier die Gewinnung einer klaren Lösung einige Stunden dauert und während dieser Zeit die Bindung des Wassers vor sich geht, wurden nur 77% der nicht hydratisierten Metaphosphorsäure gefunden.

Die Ergebnisse, welche durch Interpolation auf gleiche Konzentrationen umgerechnet wurden, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Molekulare Leitfähigkeit $\Lambda_{P_2O_5}$ der Meta- und Orthophosphorsäuren
Temperatur 18°

Konzentration c in Mol P_2O_5 im Liter	Metaphosphorsäure		Orthophosphorsäure
	aus dem kristallinen P_2O_5	aus dem amorphen P_2O_5	
0,5	335	287	106,2 KOHLRAUSCH ²⁾
0,1	392	302	157,8 FOSTER ²⁾
0,02	452	336,5	263,4
0,004	542	394	425,4
0,00125	605	408,5	549,0

Die aus dem amorphen P_2O_5 hergestellte Metaphosphorsäure ist durch die langsame, den starken Säuren eigentümliche Zunahme der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung charakterisiert. Die molekulare Leitfähigkeit scheint bei der Konzentration von etwa 0,001 Mol P_2O_5 sich dem Grenzwert der Leitfähigkeit zu nähern. In den konzentrierteren Lösungen ist sie höher als die der Orthophosphorsäure, aber von der Konzentration 0,01 Mol P_2O_5 ab wird dieses Ver-

¹⁾ P. SABATIER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **106** (1888), 63; Ann. chim. phys. (6) **18** (1889), 409.

²⁾ F. KOHLRAUSCH u. L. HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte. II. Aufl. Leipzig und Berlin 1916. —S. 158, 168, 169.

³⁾ A. A. NOYES u. G. W. EASTMAN, International Critical Tables, Bd. VI, S. 243.

hältnis umgekehrt. Dagegen ist die Leitfähigkeit dieser Modifikation der Metaphosphorsäure bei allen Konzentrationen niedriger, als die Leitfähigkeit der aus dem kristallinen P_2O_5 bereiteten Säure, wobei die Unterschiede der molekularen Leitfähigkeiten mit der Verdünnung ansteigen.

Wir haben auch die elektrische Leitfähigkeit der Säurelösungen untersucht, welche aus verschiedenen Präparaten des kristallinen P_2O_5 , und zwar einem Präparat, das einmal bei 350° , oder einem zweiten, das zweimal bei 300° und 250° bzw. 200° sublimiert worden war. Wesentliche Unterschiede sind dabei nicht vorgefunden worden.

Wie das vorher gezeigt wurde, enthalten immer die aus P_2O_5 und Wasser hergestellten Metaphosphorsäurelösungen desto größere Mengen der Umwandlungs-, d. h. Depolymerisierungs- und Hydratisierungsprodukte, je konzentrierter die Ausgangslösung war. Um die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen, die möglichst reine und unveränderte Metaphosphorsäure enthalten, zu untersuchen, haben wir aus dem kristallinen, unter vermindertem Druck bei $180\text{--}250^\circ$ sublimierten Phosphorpentoxyd eine Lösung hergestellt, die nur 0,1-molar an P_2O_5 war. Die nichthydratisierte Metaphosphorsäuremenge wurde durch die azidimetrische Bestimmung nach SABATIER zu 96,3% ermittelt. Der kolorimetrisch bestimmte Gehalt an Orthophosphorsäure (vgl. weiter unten) betrug nur 0,8%. Diese Anfangslösung wurde mit Wasser, dessen spezifische Leitfähigkeit $1,41 \cdot 10^{-6}$ war, jeweils entsprechend verdünnt.

Tabelle 2
Elektrische Leitfähigkeit der Metaphosphorsäure aus dem kristallinen P_2O_5 ,
der Pyro- und Orthophosphorsäuren
Temperatur 18°

Konzentration <i>c</i> in Mol P ₂ O ₅ im Liter	Metaphosphorsäure aus dem kristallinen P ₂ O ₅	Pyrophosphor- säure	Orthophosphor- säure		
	Spezifische Leitfähigkeit κ _{18°}	Molekulare Leitfähigkeit Λ _{P₂O₅}			
0,1164	0,04802	412,5	—	150,9	FOSTER
0,0582	0,02509	431,0	—	183,0	
0,0291	0,01359	467,0	375,5	232,8	ABBOT u. BRAY ¹⁾
0,00164	0,005957	511,7	443,5	315,0	
0,00291	0,001702	584,8	546,0	459,0	
0,001455	0,0009089	624,6	592,5	535,8	
0,000582	0,0003924	674,2	—	610,8	
0,000233	0,0001631	700,6	—	649,2	
0	—	—	—	676,6	

¹⁾ G. H. ABBOT u. W. C. BRAY, J. Amer. chem. Soc. 31 (1909), 729.

Dieses Präparat, das die größte Leitfähigkeit aufweist, obwohl es noch nicht chemisch rein ist, zeichnet sich doch unter allen hergestellten Metaphosphorsäurelösungen durch den höchsten bisher erreichten Reinheitsgrad aus (vgl. Tabelle 2, S. 229).

Die elektrische Leitfähigkeit dieser Säure ist bei sämtlichen Konzentrationen höher als die der Pyro- und natürlich auch der Orthophosphorsäure, die Grenzleitfähigkeit der letzten Säure sogar mit inbegriffen. Die Abhängigkeit der molekularen Leitfähigkeit von der Verdünnung läßt den Schluß zu, daß diese Metaphosphorsäure stärker als Orthophosphorsäure, aber schwächer als Salpetersäure ist.

Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit bei der Umwandlung in wäßrigen Lösungen der Metaphosphorsäuren, hergestellt aus dem kristallinen und dem amorphen P_2O_5

Wie die Messungen der Leitfähigkeit zeigen, unterscheiden sich die Lösungen der beiden Metaphosphorsäuren bedeutend. Man könnte erwarten, daß diese Unterschiede auch bei der Umwandlung in Orthophosphorsäure, wie sie im Laufe der Zeit vor sich geht, deutlich hervortreten werden. Die Umwandlung wurde bei 35° durchgeführt, da wir uns vorher (vgl. I. Mitteilung) überzeugt hatten, daß bei dieser Temperatur die charakteristischen Merkmale, die mit dieser Reaktion verknüpft sind, sehr deutlich zum Vorschein kommen. Die Konzentrationen der entsprechenden Metaphosphorsäurelösungen aus dem kristallinen bzw. amorphen P_2O_5 sind hier zwar nicht identisch, doch sind die Unterschiede unbedeutend und für den Vergleich ohne Belang.

Der Verlauf der Änderungen der Leitfähigkeit mit der Zeit in der Metaphosphorsäurelösung aus dem kristallinen P_2O_5 (Abb. 1) ähnelt sehr dem Verlauf, welcher früher von uns in den Lösungen, die aus dem Handelspräparat des P_2O_5 gewonnen wurden, festgestellt worden ist. In der konzentrierten Lösung, und zwar etwa 0,5 Mol P_2O_5 , findet schon vom Anfang an ein rasches Sinken der Leitfähigkeit statt, während in den verdünnten die Leitfähigkeit anfänglich bis zu einem gewissen Maximum ansteigt, um daraufhin zu fallen. Das Steigen der Leitfähigkeit führen wir auf den Zerfall der polymerisierten Moleküle der Metaphosphorsäure zurück, während das Herabsinken der Leitfähigkeit als Folge der Hydratisierung zur Orthophosphorsäure betrachtet werden soll.

Dagegen zeigt der Verlauf der entsprechenden Kurven für Metaphosphorsäurelösungen aus dem amorphen P_2O_5 (Abb. 2), obwohl qualitativ desselben Charakters, doch quantitativ deutlich ausgeprägte

Unterschiede. In den Anfangsstadien der Umwandlung findet man hier ein viel stärkeres Steigen der Leitfähigkeit als in den Lösungen des kristallinen P_2O_5 . Wir können daraus schließen, daß die Moleküle der Metaphosphorsäure aus dieser Modifikation des P_2O_5 weniger polymerisiert sind als die Moleküle der aus amorphem P_2O_5 hergestellten Säure. Übrigens weist auch das von TILDEN und BARNETT¹⁾

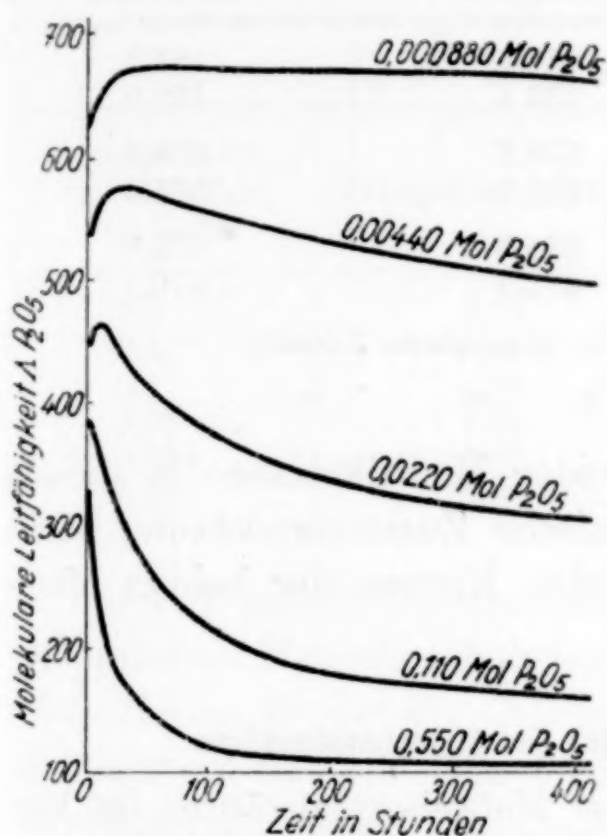


Abb. 1. Molekulare Leitfähigkeit bei 18° im Laufe der Umwandlung der Metaphosphorsäurelösungen aus kristallinem P_2O_5 bei 35°

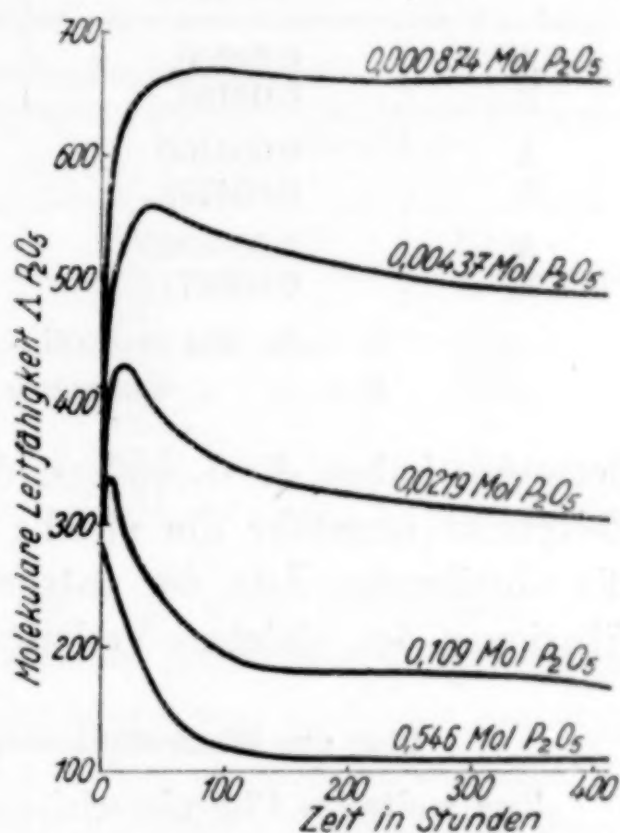


Abb. 2. Molekulare Leitfähigkeit bei 18° im Laufe der Umwandlung der Metaphosphorsäurelösungen aus amorphem P_2O_5 bei 35°

aus der Dampfdichte berechnete molekulare Gewicht des Phosphorsäureanhydrids, das durch die Formel P_4O_{10} ausgedrückt ist, auf Polymerisation hin.

Zugleich ist es beachtenswert, daß, obwohl bei angenähert denselben Konzentrationen der beiden Metaphosphorsäuren die Anfangsleitfähigkeiten, wie wir gesehen haben (Tabelle 1) recht verschieden sind, sich die entsprechenden maximalen Werte der Leitfähigkeit doch nähern, und zwar desto mehr, je verdünnter die Lösungen sind (Tabelle 3, S. 232).

Es ist klar, daß in den verdünnten Lösungen, wo die sinkend auf die Leitfähigkeit wirkende Hydratisierung sehr langsam vor sich geht, wir bei den Maxima der molekularen Leitfähigkeit mit solchen Lösungen zu tun haben, in denen die Depolymerisierung der Metaphosphorsäuremoleküle wahrscheinlich bis zu Ende verläuft;

¹⁾ W. A. TILDEN u. R. E. BARNETT, J. chem. Soc. **69** (1896), 154.

Tabelle 3

Anfängliche und maximale Leitfähigkeit $\Lambda_{\text{P}_2\text{O}_5}$ der Metaphosphorsäuren,
die aus kristallinem und amorphem P_2O_5 bereitet sind
Temperatur 18°

Lösung	Konzentration c in Mol P_2O_5 im Liter	Molekulare Leitfähigkeit $\Lambda_{\text{P}_2\text{O}_5}$	
		anfängliche	maximale
A	0,02200	447,7	467,7
B	0,02186	333,4	433,0
A	0,004400	536,2	578,8
B	0,004372	392,7	561,4
A	0,0008800	625,0	673,0
B	0,0008744	412,9	670,1

A = die aus kristallinem P_2O_5 gewonnene Lösung

B = „ „ amorphem P_2O_5 „ „

deswegen haben die Lösungen der beiden Modifikationen in diesem Zeitpunkt ungefähr die gleiche chemische Zusammensetzung sowie die abfallenden Äste der entsprechenden Kurven der beiden Modifikationen den gleichen Verlauf.

Über den Wasserstoffionenexponent der Metaphosphorsäure

Zur weiteren Charakterisierung der Metaphosphorsäuren im Vergleich mit der Orthophosphorsäure, haben wir in ihren Lösungen den p_H -Wert in Abhängigkeit von der Verdünnung bestimmt. Die Bestimmung wurde elektrometrisch mit aller Sorgfalt ausgeführt. Da konzentrierte Handelspräparate der Orthophosphorsäure zur Analyse nach der Eiweißreaktion die Anwesenheit von Metaphosphorsäure aufweisen, haben wir ein solches Präparat dreimal mit Wasser verdünnt und, zwecks Hydratisierung der geringen Metaphosphorsäuremengen, einige Stunden auf dem Wasserbade in der Platinschale erwärmt.

In den Orthophosphorsäurelösungen, deren Konzentration 0,5 und 0,1 Mol P_2O_5 waren, haben wir die Wasserstoffelektrode, in den verdünnten von der Konzentration 0,004 und 0,001 Mol P_2O_5 dagegen die Chinhydronelektrode angewandt, und zwar in beiden Fällen in Verbindung mit der gesättigten Kalomelektrode. Bei der Zwischenkonzentration 0,02 Mol P_2O_5 wurde sowohl mit der Wasserstoff- wie auch mit der Chinhydronelektrode gemessen, wobei in beiden Fällen genau dieselben Resultate erhalten worden sind. In der gleichen Weise wurde der p_H -Wert in der Metaphosphorsäure bestimmt.

Es ist auffallend, daß in der Literatur keine systematischen, sondern nur vereinzelte Messungen des p_H in Orthophosphorsäurelösungen zu finden sind. So hat MALAPRADE¹⁾ bei einer Konzentration 0,0222 Mol P_2O_5 p_H gleich 1,76 und BRITTON²⁾ bei 0,006385 Mol P_2O_5 p_H gleich 2,14 gefunden. Unsere entsprechenden Werte sind 1,74 und 2,12.

Tabelle 4
 p_H der Meta- und Orthophosphorsäuren

Konzentration c in Mol P_2O_5 im Liter	Orthophosphorsäure	Metaphosphorsäure	
		aus dem kristallinen P_2O_5	aus dem amorphen P_2O_5
0,5	0,75	0,27	—
0,4	0,83	0,35	0,25
0,1	1,30	0,90	0,83
0,02	1,78	1,53	—
0,004	2,27	2,16	—
0,001	2,75	2,71	—

Der Wasserstoffionenexponent der aus dem kristallinen P_2O_5 gewonnenen Metaphosphorsäure ist in einer Reihe von Verdünnungen stets kleiner als der der Orthophosphorsäure, was nochmals bestätigt, daß letztere eine schwächere Säure als erstere ist. Bei fortschreitender Verdünnung werden die Unterschiede geringer. Gleichzeitig finden wir hier eine Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitswerten der Tabelle 1. Die höhere Leitfähigkeit der Meta- als der Orthophosphorsäure kann der größeren Wasserstoffionenkonzentration bei gleicher Konzentration an P_2O_5 der Lösungen zugeschrieben werden. In gleicher Weise, wie wir schon gezeigt haben, vermindern sich auch die Unterschiede der molekularen Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung.

Aus den wenigen Messungen des p_H in verhältnismäßig konzentrierten Metaphosphorsäurelösungen aus amorphem P_2O_5 geht hervor, daß das p_H unerwartet niedriger, also die Wasserstoffionenkonzentration höher als in der Säure aus dem kristallinen P_2O_5 ist, was mit dem Befund, daß die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen der letzten Modifikation größer ist, im Widerspruch zu stehen scheint. Es ist möglich, daß hier interionische Kräfte eine Rolle spielen, die in Lösungen von sehr großen, polymerisierten Anionen und kleinen Wasserstoffionen anders zur Auswirkung kommen.

¹⁾ L. MALAPRADE, Ann. Chim. (10) 11 (1929), 104.

²⁾ H. T. S. BRITTON, J. chem. Soc. 129 (1927), 614.

Tabelle 5

p_H-Änderungen mit der Hydratisierungszeit bei 35°
in der Metaphosphorsäurelösung aus kristallinem P₂O₅
(Konzentration 0,5230 Mol P₂O₅. Temperatur 18°)

Zeit in Stunden	0	4,5	47	126	263,5	430,5
p _H	0,25	0,32	0,60	0,69	0,71	0,74 ¹⁾

Wir haben weiter die Änderungen des p_H bei der Hydratisierung der Metaphosphorsäure aus kristallinem P₂O₅ bei 35° zur Orthophosphorsäure im Laufe der Zeit untersucht. Die Messungen des p_H selbst wurden wie vorher bei der Temperatur von 18° ausgeführt. Aus vielen Messungsreihen, die in Lösungen von verschiedener Anfangskonzentration an P₂O₅ durchgeführt worden waren, geben wir in der Tabelle 5 eine solche für die konzentrierteste Lösung, wo die p_H-Änderung am deutlichsten zum Vorschein kommt. Das Sinken der Wasserstoffionenkonzentration verläuft am Anfang der Umwandlung schnell, gegen Ende sehr langsam. Nach 430 Stunden erreicht das p_H einen Wert, welcher dem für reine Orthophosphorsäure ermittelten gleich ist.

Den unseren ähnliche Ergebnisse, d. h. ein Steigen des p_H-Wertes mit der Zeit haben KIEHL und HILL²⁾ sowie BEANS und KIEHL³⁾ unter anderen Versuchsbedingungen erhalten. Sie haben das p_H in Natrium- und Ammoniummetaphosphatlösungen unter Zugabe verschiedener Salzsäuremengen elektrometrisch bestimmt. PESSEL⁴⁾ hat aus Leitfähigkeitsmessungen die Wasserstoffionenkonzentrationen der Metaphosphorsäure unter wenig zuverlässigen Annahmen berechnet. Doch ist er auch zu einem gleichen Schluß gekommen.

Über die Umwandlung im Laufe der Zeit der Metaphosphorsäurelösungen aus amorphem P₂O₅

Die Umwandlung, die in den Lösungen dieser Modifikation der Metaphosphorsäure im zugeschmolzenen Jenakolben bei 35° vor sich geht, wurde mit möglichst vielen und unabhängigen Methoden untersucht, und zwar wurde der p_H-Wert, die elektrische Leitfähigkeit und die Gefrierpunktserniedrigung gemessen. Der mittlere Fehler der letzten Bestimmungen betrug $\pm 0,005^\circ$, aber in konzentrierteren

¹⁾ In der Orthophosphorsäure der gleichen Konzentration 0,5230 Mol P₂O₅ beträgt der p_H-Wert 0,74.

²⁾ S. J. KIEHL u. T. M. HILL, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 123.

³⁾ H. T. BEANS u. S. J. KIEHL, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 1878.

⁴⁾ L. PESSEL, Monatsh. **43** (1923), 601.

Lösungen wegen der Notwendigkeit einer starken Unterkühlung waren die Fehler größer. Der Verlauf der Hydratisierung wurde endlich auch titrimetrisch mit Methylorange und Phenolphthalein nach SABATIER, wie oben angegeben ist, verfolgt und die Resultate in Prozenten der hydratisierten Metaphosphorsäure ausgedrückt. Da die hydratisierte Metaphosphorsäuremenge aus der Differenz der Titer gegen Phenolphthalein und Methylorange ermittelt wird, und die Titration gegen Phenolphthalein nicht scharf ist, muß hier mit einem Fehler etwa 1—2% der gemessenen Größen gerechnet werden. Die Resultate sind in der Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

Änderungen in der Metaphosphorsäurelösung aus amorphem P_2O_5 ,
die bei deren Umwandlung in Orthophosphorsäure stattfinden
(Konzentration 0,4445 Mol P_2O_5 . Umwandlungstemperatur 35°)

Zeit in Stunden	pH	Wasserstoff- ionenkon- zentration	Molekulare Leitfähigkeit P_2O_5 bei 18°	Gefrier- punkts- erniedrigung in °C	Hydratisierte Metaphosphor- säuremenge in % der Gesamt- menge an P_2O_5
0	0,21	$6,17 \cdot 10^{-1}$	294,9	0,839	21,8
3	0,38	$4,17 \cdot 10^{-1}$	286,4	1,245	46,8
7	0,45	$3,55 \cdot 10^{-1}$	256,0	1,517	68,4
23	0,61	$2,46 \cdot 10^{-1}$	220,4	1,888	95,4
96	0,70	$2,00 \cdot 10^{-1}$	129,6	2,105	99,1
196	0,74	$1,82 \cdot 10^{-1}$	116,3	—	98,9
439	0,78	$1,66 \cdot 10^{-1}$	112,3	2,147	101,8
625	0,79	$1,62 \cdot 10^{-1}$	111,7	2,149	101,9

Die Herstellungsbedingungen der Metaphosphorsäure aus amorphem P_2O_5 bringen es mit sich, besonders bei höheren Konzentrationen, wie das schon oben erklärt wurde, daß die untersuchte Lösung schon von Anfang an zu 21% hydratisiert war, was leider nicht verhindert werden konnte.

Der Umwandlungsvorgang zur Orthophosphorsäure wurde eine hinreichend lange Zeit verfolgt, so daß er bei dieser hohen Konzentration 0,4445 Mol P_2O_5 sicher zu Ende gekommen ist. Die charakteristischen Merkmale der Umwandlung, d. h. das Steigen der Leitfähigkeit in den Anfangsstadien, welches besonders in dieser Modifikation der Metaphosphorsäure deutlich hervortritt, können nicht in dieser Lösung zum Vorschein kommen, da die Lösung zu stark konzentriert ist (vgl. Abb. 2).

Um die Werte der Leitfähigkeit, Wasserstoffionenkonzentration und Gefrierpunktserniedrigung als Funktion der Zeit darzustellen,

setzen wir für die Änderungen, die vom Beginn der Messungen bis zum Ende der Umwandlung zur Orthophosphorsäure stattgefunden haben, die Zahl 100 (Tabelle 7). Dann werden die Änderungen dieser drei gemessenen Werte in jedem Zeitpunkte der Umwandlung in Prozenten ausgedrückt.

Tabelle 7

Zeit in Stunden		0	3	7	23	96	196	439	625
Gesamtänderung in %	Wasserstoffionen- konzentration	0	44,0	57,6	81,6	91,6	95,6	99,1	100
	Molekulare Leit- fähigkeit Δ P_2O_5	0	4,6	21,3	40,7	90,3	97,6	99,8	100
	Gefrierpunkts- erniedrigung	0	31,0	51,8	80,1	96,7	—	99,8	100
Hydratisierte Metaphos- phorsäuremenge in % der Gesamtmenge an P_2O_5 (nicht umgerechnet; vgl. Tab. 6)		21,8	46,8	68,4	95,4	99,1	98,9	101,8	101,9

So beträgt nach 3 Stunden die Erniedrigung der Wasserstoffionenkonzentration 44% und nach 23 Stunden 82%, während die molekulare Leitfähigkeit nach 3 Stunden nur um 5% und nach 23 Stunden um 41% sinkt. Die Wasserstoffionenkonzentration sinkt also in dem ersten Umwandlungsstadium schneller als die Leitfähigkeit; später findet ein Ausgleich statt. Man könnte erwarten, daß das Abklingen dieser beiden Größen ungefähr parallel verlaufen sollte. Die beobachtete Diskrepanz läßt sich dadurch erklären, daß die Leitfähigkeit, wie das schon vorher erklärt worden ist, die Resultante aus dem die Leitfähigkeit erniedrigenden Hydratisierungsvorgang und der die Leitfähigkeit vergrößernden Depolymerisierung darstellt. Als Endergebnis finden wir, daß hier die Leitfähigkeitsabnahme verlangsamt worden ist, weil sie eben durch die Leitfähigkeitszunahme, wie sie durch depolymerisierte Moleküle hervorgerufen wird, zum Teil kompensiert ist, während die Hydratisierung und wahrscheinlich auch Depolymerisierung, wenngleich in verschiedenem Maße, ein Sinken der Wasserstoffionenkonzentration verursachen.

Die Gefrierpunktserniedrigung wächst bei der Umwandlung stetig. Die Differenz zwischen dem End- und Anfangswert beträgt 1,31°. Ähnliche Messungen in Metaphosphorsäurelösungen aus dem Handelspräparat des P_2O_5 sind mit einem gleichen Ergebnis schon von CORNEC¹⁾ ausgeführt worden. Auch HOLT und MYERS²⁾

¹⁾ M. E. CORNEC, Ann. chim. phys. (8) 30 (1913), 63.

²⁾ A. HOLT u. J. E. MYERS, J. chem. Soc. 99 (1911), 384; 103 (1913), 532.

haben in Lösungen „der glasigen Metaphosphorsäure“ das Steigen der Gefrierpunktserniedrigung festgestellt.

Es scheint hier ein Widerspruch mit den Änderungen der Leitfähigkeit und auch der Wasserstoffionenkonzentration zu bestehen, die, wie gesagt, sich bei der Umwandlung stark vermindern. Die Gefrierpunktserniedrigung steigt 2,56 mal, und angenähert soviel mal sollte auch die Molkonzentration der Lösung zunehmen. Wenn man annimmt, daß die Umwandlung die einfache Reaktion: $\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4$ darstellt, dann würde die Gesamtkonzentration an unabhängigen Molekülen nach der Umwandlung kleiner sein und die Gefrierpunktserniedrigung sollte sich daher vermindern, nicht aber vergrößern. Es muß hier nämlich nur mit der ersten Dissoziationsstufe der nicht allzustarken Orthophosphorsäure, deren erste Dissoziationskonstante bei 25° gleich $7,5 \cdot 10^{-3}$ [NIMS¹)] ist, gerechnet werden. Obwohl die Metaphosphorsäure wahrscheinlich nicht vollständig dissoziiert ist, ist sie sicherlich stärker als die Orthophosphorsäure, wie es die p_{H} - und Leitfähigkeitsmessungen zeigen. Es bleibt demnach nur anzunehmen, daß wir es hier mit stark polymerisierten Molekülen $(\text{HPO}_3)_x$ zu tun haben und nach der Umwandlung in Orthophosphorsäure wird die Summe der Moleküle und Ionen größer sein.

Die hydratisierte Metaphosphorsäuremenge, nach der acidimetrischen Methode von SABATIER berechnet, betrug nach 23 Stunden schon 95,4% der Gesamtmenge an P_2O_5 , und nach 96 Stunden könnte man annehmen, daß die Hydratisierung schon vollständig beendet worden ist. Dagegen ist aus den Tabellen 6 und 7 zu ersehen, daß die Werte für die Leitfähigkeit, die Wasserstoffionenkonzentration und die Gefrierpunktserniedrigung, von den Endwerten noch entfernt sind. Nach 23 Stunden betragen sie bzw. 41%, 82%, 80% und nach 96 Stunden bzw. 90%, 92%, 97% der Gesamtänderung. Die Umwandlung geht daher vorwärts in weiteren etwa 500 Stunden. Es geht daraus hervor, daß die Ergebnisse der Titration nach SABATIER keineswegs ein Maß der Umwandlung der Meta- zur Orthophosphorsäure sein können.

Wir haben eine ganze Reihe von Messungen, wie sie in der Tabelle 6 angegeben sind, auch in einer 0,08776 Mol P_2O_5 Metaphosphorsäurelösung, die durch die Verdünnung der ersten erhalten worden ist, durchgeführt. Im Anfangsstadium der Umwandlung findet hier schon ein Steigen der molekularen Leitfähigkeit statt (Abb. 2). Nach 9 Stunden wird das Maximum erreicht, bei welchem

¹) L. FR. NIMS, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934), 1110.

die Leitfähigkeit um 12,2% höher als am Anfang ist, um nachher, wie gewöhnlich, von einem Sinken der Leitfähigkeit gefolgt zu werden. Die Wasserstoffionenkonzentration dagegen vermindert sich stetig. Dieses Verhalten können wir in derselben Weise wie oben (vgl. S. 233) erklären. Die Gefrierpunktserniedrigung vergrößert sich hier bei der Umwandlung 2,33mal. Auch hier geht die Umwandlung von dem Zeitpunkte an, wo nach der Methode von SABATIER die Hydratisierung zu Ende gekommen ist, noch sehr lange Zeit weiter.

Die analytische Bestimmung des Hydratisierungsgrades der Metaphosphorsäure

Einen empfindlichen Mangel der bisherigen Untersuchungen über die Umwandlung der Metaphosphorsäure stellt die Unsicherheit der analytischen Methoden dar, die zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Lösung im Verlaufe der Umwandlung angewendet werden. Es wäre zu weitführend, die vielen gravimetrischen und titrimetrischen Methoden, die hier vorgeschlagen und angewandt worden sind, aufzuzählen. Sie geben jedoch keine zuverlässigen Ergebnisse in Lösungen, in denen mit der gleichzeitigen Anwesenheit einer Mischung von verschiedenen Metaphosphorsäuren, Pyro- und Orthophosphorsäure, die analytisch nahe stehen, zu rechnen ist.

Höchstwahrscheinlich kennen wir nur eine ganz spezifische Reaktion, und zwar die Molybdänblaureaktion auf Orthophosphorsäure nach DENIGÈS. Nach eingehenden Untersuchungen von DUNAJEW¹⁾ gibt kein Derivat des fünf- und niedrigerwertigen Phosphors außer der Orthophosphorsäure diese Reaktion. Einer von uns²⁾ hat gezeigt, daß die Molybdänblaureaktion mit genügender Genauigkeit ($\pm 2\%$) zur kolorimetrischen Bestimmung der Ortho- in einer Mischung mit Meta- und Pyrophosphorsäure geeignet ist. Die Methode von LOHMANN und JENDRASIK³⁾ wurde modifiziert, damit die kolorimetrische Bestimmung bei niedriger Temperatur und in nicht zu saurer Lösung ausgeführt werden kann und somit der Fehler, der durch die Bildung der Orthophosphorsäure bei der Umwandlung entsteht, herabgesetzt wird. Es wurde, wie folgt, gearbeitet:

Abgemessene Mengen der untersuchten Lösung wurden in 100-ccm-Meßkolben abpipettiert und auf etwa 75 ccm mit Wasser verdünnt. Dazu wurden 10 cm³ 2,5%iger Ammoniummolybdatlösung in 5 n-Schwefelsäure und 10 cm³ Photorexlösung (0,5 g p-Methylaminophenolsulfats in 195 ccm 15%iger NaHSO₃ + 5 ccm 20%iger Na₂SO₃-

¹⁾ A. DUNAJEW, Z. analyt. Chem. 80 (1930), 252.

²⁾ K. BORATYŃSKI, Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 34 (1935), 95; Z. analyt. Chem. 102 (1935), 421.

³⁾ K. LOHMANN u. L. JENDRASIK, Biochem. Z. 178 (1926), 419.

Lösung) zugegeben und die Kolben bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Darauf wurden die Kolben im Thermostat während 10 Minuten bei 25°, und schließlich während 5 Minuten bei 15° gehalten und die Lösungen im Kolorimeter mit einer Standardlösung, die gleichzeitig und auf dieselbe Weise bereitet worden war, verglichen. Die Messungen wurden im Universalkolorimeter von LEITZ mit künstlicher Lichtquelle ausgeführt.

Wir haben den Verlauf der Umwandlung der Metaphosphorsäure aus amorphem P_2O_5 in zwei Konzentrationen, nämlich 0,08441 Mol P_2O_5 und in fünffacher Verdünnung derselben nach der kolorimetrischen Methode und nach der Methode von SABATIER gleichzeitig bei 35° untersucht.

Tabelle 8

Bestimmung der hydratisierten Metaphosphorsäure aus amorphem P_2O_5 nach der Methode von SABATIER und auf kolorimetrischem Wege bei der Umwandlung bei 35°

Konzentration 0,08441 Mol P ₂ O ₅				0,01688 Mol P ₂ O ₅		
Zeit in Stunden	A	B	Diffe- renz A—B	A	B	Diffe- renz A—B
	Hydratisierte Metaphosphor- säuremenge, bestimmt n. SABATIER	Kolorimetrisch gefundene Ortho- phosphor- säuremenge		Hydratisierte Metaphosphor- säuremenge, bestimmt n. SABATIER	Kolorimetrisch gefundene Ortho- phosphor- säuremenge	
	In % der Gesamtmenge an P ₂ O ₅					
0	19,3	3,7	15,6	20,6	4,1	16,5
6	46,1	13,6	32,5	33,4	8,2	25,2
33	82,6	23,6	59,0	56,4	22,2	34,2
72,5	94,1	35,8	58,3	70,8	35,5	35,3
144,5	97,1	66,2	30,9	84,6	48,5	36,1
269	98,2	80,8	17,4	88,6	61,4	27,2

Die hydratisierten Metaphosphorsäuremengen nach diesen beiden Methoden bestimmt, fallen sehr verschieden aus (vgl. Tabelle 8). Im Anfangsstadium der Umwandlung wurde kolorimetrisch 5mal weniger Orthophosphorsäure als nach der Methode von SABATIER gefunden. Später vermindert sich dieses Verhältnis; aber nach 269 Stunden sind die Unterschiede noch sehr deutlich. Nach Untersuchungen von S. JAROSZÓWNA, die im hiesigen Institut ausgeführt worden sind, wird eine solche Diskrepanz auch in den Metaphosphorsäurelösungen aus kristallinem P_2O_5 verzeichnet.

Die Ergebnisse der kolorimetrischen Bestimmung der Orthophosphorsäure können mit Recht als sicher angesehen werden. Die Methode von SABATIER dagegen, wie es schon BERTHELOT und

ANDRÉ¹⁾ bemerkt haben, gibt dieselben Resultate unabhängig davon, ob als Hydratisierungsprodukt Pyro- oder Orthophosphorsäure erhalten wird. Wenn wir mit vielen Verfassern annehmen, daß bei der Hydratisierung der Meta- die Pyrophosphorsäure entsteht, dann lassen sich unsere Ergebnisse zwanglos erklären. Die nach SABATIER erhaltenen Zahlen stellen die Summe der Ortho- und Pyrophosphorsäuren dar, und die Differenz der Resultate beider Methoden ist dem Gehalt an Pyrophosphorsäure gleichzusetzen. Wenn wir weiter annehmen, daß die Pyrophosphorsäure ein Zwischenprodukt in der Umwandlung der Meta- in die Orthophosphorsäure ist, dann ist es verständlich, daß ihre Menge in den ersten Stadien der Hydratisierung sich anhäufen und in den Endstadien abnehmen kann, was wirklich in dem Verlauf der Differenzwerte A—B (Tabelle 8) zu finden ist.

In den konzentrierteren Lösungen (vgl. Tabelle 6 und 7) kann die Hydratisierung erst nur zu einer Mischung der Pyro- und Orthophosphorsäure führen, worauf eine weitere Hydratisierung der Pyro- in Orthophosphorsäure mit den Änderungen der Leitfähigkeit und desgleichen folgt.

Obwohl es an einem direkten, sicheren analytischen Beweis über das Auftreten der Pyrophosphorsäure mangelt, weisen doch unsere letzten Ergebnisse darauf hin, daß die Hydratisierung in zwei Stufen vor sich geht und höchstwahrscheinlich das Zwischenglied die Pyrophosphorsäure bildet.

Das Gesamtergebnis unserer Untersuchung zeugt davon, daß die Umwandlung der Meta- in die Orthophosphorsäure ein komplizierter Vorgang ist und sich mindestens aus drei Teilvorgängen zusammensetzt, nämlich der Depolymerisierung der Metaphosphorsäure und zwei ihr folgender Hydratisierungsstufen.

Zusammenfassung

1. Durch die Sublimation des Handelspräparats wurden zwei Modifikationen des Phosphorsäureanhydrids hergestellt: eine kristalline und eine amorphe; es wurde deren spezifisches Gewicht bestimmt und ein Unterschied in der inneren Struktur nach der Methode von DEBYE-SCHERRER, HULL, sowie im Verhalten beim Lösen im Wasser festgestellt.

2. Die elektrische Leitfähigkeit der Metaphosphorsäure aus dem amorphen P_2O_5 ist bei sämtlichen Konzentrationen viel kleiner als die Leitfähigkeit der aus dem kristallinen P_2O_5 bereiteten Säure.

¹⁾ M. BERTHELOT u. G. ANDRÉ, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **123** (1896), 776; **124** (1897), 265.

3. Es wurde die elektrische Leitfähigkeit möglichst reiner Metaphosphorsäure aus dem kristallinen P_2O_5 sorgfältig untersucht. Sie ist stets größer als die Leitfähigkeit der Pyro- und Orthophosphorsäure.

4. Die Änderungen der Leitfähigkeit, wie sie im Laufe der Zeit bei der Umwandlung in Orthophosphorsäure vor sich gehen, wurden bei 35° untersucht. In den konzentrierten Lösungen findet ein rasches Sinken der Leitfähigkeit statt, in den verdünnten dagegen werden Maxima der Leitfähigkeit vorgefunden. Das anfängliche Steigen der Leitfähigkeit und die Maxima treten bei weitem deutlicher zutage in Metaphosphorsäurelösungen aus amorphem im Vergleich mit Lösungen der aus kristallinem P_2O_5 erhaltenen Säure.

5. Der Wasserstoffionenexponent ist in konzentrierteren Lösungen der Metaphosphorsäuren niedriger als der der Orthophosphorsäure. Die Differenzen vermindern sich mit der Verdünnung.

6. Es wurden die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit, des p_H und der Gefrierpunktserniedrigung der Metaphosphorsäurelösungen aus amorphem P_2O_5 bei der Umwandlung zur Orthophosphorsäure ausführlich untersucht. Es findet hier ein Sinken der Wasserstoffionenkonzentration und der Leitfähigkeit statt. Es ist beachtenswert, daß sich dabei die Gefrierpunktserniedrigung vergrößert.

7. Bei der Umwandlung der Meta- zur Orthophosphorsäure ist eine deutlich ausgeprägte Diskrepanz der Resultate bei der Bestimmung der hydratisierten Metaphosphorsäuremenge nach der Methode von SABATIER und der Orthophosphorsäure auf kolorimetrischem Wege festgestellt worden.

8. Die beobachteten Tatsachen lassen sich durch die Annahme deuten, daß die Umwandlung der Metaphosphorsäurelösungen auf der Depolymerisierung der $(HPO_3)_x$ -Moleküle, der Bildung eines Zwischenproduktes der Hydratisierung, wahrscheinlich der Pyrophosphorsäure, und endlich dem Entstehen der Orthophosphorsäure beruht.

Posen, Institut für allgemeine Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Dezember 1937.

Zweischalige Selenatokomplexe

Von H. BRINTZINGER und F. JAHN

Die Bestimmung des Gewichts gelöster Selenationen mit Hilfe der Dialysenmethode gab in neutraler bzw. schwach saurer Lösung die der Formel SeO_4^{2-} entsprechende Größe 143, in schwach und stark alkalischer Lösung dagegen 179, woraus auf das Vorhandensein eines Diaquoselenatokomplexes $[\text{SeO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ in diesen Lösungen zu schließen ist.

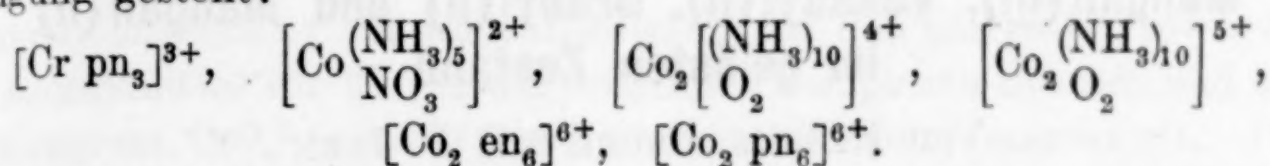
Tabelle 1

	$\lambda_{\text{SeO}_4^{2-}}$	$\lambda_{\text{CrO}_4^{2-}}$	Ionengewicht	
			gef.	berechnet für
Selenation in n- NaNO_3 -Lösung	$0,3242 \pm 0,0014$	0,3606	143	SeO_4^{2-} 143
Selenation in schwach alkalischer n- NaNO_3 -Lösung (pH zwischen 8 und 9)	$0,2269 \pm 0,0015$	0,2823	179	$[\text{SeO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 179
Selenation in n-KOH . .	$0,2639 \pm 0,0012$	0,3283	180	$[\text{SeO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 179

Da das Selenation dipolare Wassermoleküle, wenn auch nur unter besonderen Bedingungen, zu binden vermag, besitzt es also noch komplexbildende Kräfte und müßte infolgedessen auch imstande sein, sich an geeignete komplexe Kationen unter Bildung zweischaliger komplexer Anionen anzulagern. Allerdings dürfte die komplexbildende Kraft des Selenations nicht sehr groß sein, da es ja schon in ganz schwach saurer Lösung Wasser nicht mehr zu binden vermag. Aus diesem Grunde wäre zur Feststellung der Fähigkeit von Selenation zur Bildung zweischaliger Komplexverbindungen eine möglichst konzentrierte und schwach alkalisch reagierende Selenatlösung besonders günstig. Wir haben des hohen Preises für Natriumselenat bzw. Kaliumselenat wegen auf die Einhaltung einer besonders hohen Selenatkonzentration verzichtet und mit 0,75 molaren Natriumselenatlösungen gearbeitet, die als Außenflüssigkeit für den Dialysator sowie als Lösungsmittel für die dialysierenden Stoffe und das Bezugsgion dienten.

Als Bezugssion eignete sich $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, das sich mit Hilfe des Stufenphotometers bestimmen läßt, was in diesem Falle besonders vorteilhaft ist, da Konzentrationsbestimmungen durch Titration in der Selenatlösung sehr erschwert sind.

Als Zentralionen wurden folgende komplexe Kationen den Selenationen zur Bildung zweischaliger komplexer Anionen zur Verfügung gestellt:



Die Konzentrationsbestimmung in den zu dialysierenden Lösungen erfolgte stufenphotometrisch. Aus Gründen der Materialersparnis wurden jeweils nur zwei Dialysen zur Ermittlung der Dialysenkoeffizienten der zweischaligen Komplexionen von einstündiger und eineinhalbstündiger Dauer ausgeführt.

Die übrigen Versuchsbedingungen entsprachen den in früheren Veröffentlichungen¹⁾ angeführten; auch die Berechnung der Ionengewichte erfolgte nach den dort angegebenen Gleichungen. Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

In 1,5 n- Na_2SeO_4 gelöste komplexe Kationen	λ_x	$\lambda_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}$	Ionengewichte	
			gef.	berechnet für
$[\text{Cr pn}_3]^{3+}$	$0,1067 \pm 0,0009$	0,2118	835	$[[\text{Cr pn}_3](\text{SeO}_4)_4]^{5-}$ 846
$\left[\text{Co} \begin{pmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{NO}_3 \end{pmatrix} \right]^{2+}$	$0,1110 \pm 0,0012$	0,2132	782	$\left[\left[\text{Co} \begin{pmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{NO}_3 \end{pmatrix} \right] (\text{SeO}_4)_4 \right]^{6-}$ 778
$\left[\text{Co}_2 \begin{pmatrix} (\text{NH}_3)_{10} \\ \text{O}_2 \end{pmatrix} \right]^{4+}$	$0,1046 \pm 0,0022$	0,2132	880	$\left[\left[\text{Co}_2 \begin{pmatrix} (\text{NH}_3)_{10} \\ \text{O}_2 \end{pmatrix} \right] (\text{SeO}_4)_4 \right]^{4-}$ 892
$\left[\text{Co}_2 \begin{pmatrix} (\text{NH}_3)_{10} \\ \text{O}_2 \end{pmatrix} \right]^{5+}$	$0,0908 \pm 0,0020$	0,2132	1168	$\left[\left[\text{Co}_2 \begin{pmatrix} (\text{NH}_3)_{10} \\ \text{O}_2 \end{pmatrix} \right] (\text{SeO}_4)_4 \right]^{3-}$ 1216
$[\text{Co}_2 \text{ en}_6]^{6+}$	$0,0972 \pm 0,0018$	0,2132	1019	$[[\text{Co}_2 \text{ en}_6](\text{SeO}_4)_4]^{2-}$ 1050
$[\text{Co}_2 \text{ pn}_6]^{6+}$	$0,0928 \pm 0,0014$	0,2132	1118	$[[\text{Co}_2 \text{ pn}_6](\text{SeO}_4)_4]^{2-}$ 1134

Die angeführten komplexen Kationen bilden also in Gegenwart eines Überschusses von Selenation zweischalige komplexe Selenationen.

¹⁾ H. BRINTZINGER, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937), 415.

Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1938.

Die Cyanokomplexe der Ionen Vanadin (III), Chrom (III), Mangan (III), Vanadyl (II), Uranyl (II) und Mangan (II) im gelösten Zustand

VON H. BRINTZINGER UND F. JAHN

In einer früheren Untersuchung¹⁾ war gefunden worden, daß die Ionengewichte der komplexen Cyanide von Eisen (III), Kobalt (III), Nickel (II), Kupfer (I), Silber, Zink, Cadmium und Wolfram (IV) im gelösten Zustand der Zusammensetzung entsprechen, die man auf Grund der Bildung dieser Verbindungen und ihrer Zusammensetzung im kristallisierten Zustand allgemein annahm. Dagegen wurden für das Cyanoferroat- und das Cyanocobaltoat-Ion wesentlich höhere, auf das Vorhandensein komplexer Aquoionen hinweisende Ionengewichte festgestellt. Gleichartig zusammengesetzte, sich aber durch die Ladung unterscheidende Ionen brauchen also im gelösten Zustand nicht das gleiche Teilchengewicht zu besitzen, das höher geladene Ion wird im Gegensatz zu dem niedriger geladenen meist noch eine beträchtliche komplexbildende Kraft aufweisen, durch welche es befähigt ist, sich mit dipolaren Molekülen oder entgegengesetzt geladenen Ionen unter Bildung neuartiger Komplexe zu vereinigen. Unser Schluß vom Vorhandensein der komplexen Aquoionen auf die Fähigkeit zur Bildung zweischaliger komplexer Ionen mit komplexen Zentralionen²⁾ hat sich in der Tat auch für das Cyanoferroation bestätigt³⁾, für das Cyanocobaltoat-Ion steht die diesbezügliche Untersuchung noch aus.

Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen über die Zusammensetzung der Stoffe im gelösten Zustand konnte vorausgesagt werden, daß die Ionengewichte der zu untersuchenden komplexen Vanadin (III)-, Chrom (III)-, Mangan (III)-, Vanadyl- und Uranyl-Cyanide, entsprechend den für diese auf Grund der Analyse der kristallisierten Verbindungen angenommenen Formulierungen, sich bei der Bestimmung mit Hilfe der Dialysenmethode ergeben würden, daß aber

¹⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 177.

²⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935), 312.

³⁾ H. BRINTZINGER u. F. JAHN, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 281.

das Gewicht des Cyanomanganoat-Ions größer als der üblichen Formulierung entsprechend erhalten werden würde, da zu erwarten war, daß dieses Ion infolge seiner größeren komplexbildenden Kraft dipolare Wassermoleküle komplex zu binden vermag. Das Ergebnis unserer Untersuchung bestätigt diese Annahme.

Die experimentellen Bedingungen für die Bestimmung der Ionengewichte der komplexen Cyanide aus dem Dialysenkoeffizienten waren folgende¹⁾: Als Außenflüssigkeit für den Dialysator sowie als Lösungsmittel für die zu dialysierenden komplexen Cyanide und das Bezugsion CrO_4^{2-} wurde 3 n-Kaliumcyanidlösung angewandt. Die Konzentration der komplexen Cyanide sowie des Bezugsions in dieser Lösung wurde jeweils etwa 0,1 n gehalten. Als Membran diente Kuprophon (Qual. 23); das Volumen der zu dialysierenden Lösung war 35 cm³, die spezifische Membranfläche war 1; das Volumen der Außenflüssigkeit betrug 4500 cm³; die Versuchstemperatur war 18° C. Die Dialysenkoeffizienten wurden durch drei, je eine, eineinhalb und zwei Stunden dauernde Dialysen bestimmt. Die Konzentrationsbestimmung vor jeder und nach Beendigung jeder dieser Dialysen erfolgte analytisch sowie mit Hilfe des Zeiss'schen Stufenphotometers. Aus den nach $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$ berechneten Dialysen-

koeffizienten der komplexen Cyanoionen λ_x sowie der Bezugsionen λ_B wurden die Ionengewichte M_x nach folgender Gleichung erhalten $M_x = \left(\frac{\lambda_B}{\lambda_x}\right)^2 M_B$, worin M_B das Ionengewicht des Bezugsions ist.

Die durch die ein-, eineinhalb- und zweistündigen Dialysen gefundenen Dialysenkoeffizienten waren praktisch konstant, zeigten also keinen Gang, woraus das Vorliegen der untersuchten komplexen Cyanoionen als einheitliche, gelöste Teilchen sich ergibt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Cyanometallion	λ_x	$\lambda_{\text{CrO}_4^{2-}}$	Ionengewichte	
			gef.	berechnet für
Cyanovanadiation	0,1996 ± 0,0003	0,2671	208	$[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$ 207
Cyanochromiation	0,3130 ± 0,0004	0,2876	212	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 208
Cyanomanganiation	0,2179 ± 0,0012	0,2876	202	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 211
Cyanovanadylation	0,2192 ± 0,0011	0,2671	172	$[\text{VO}(\text{CN})_4]^{2-}$ 171
Cyanouranylation	0,1526 ± 0,0009	0,2747	376	$[\text{UO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ 374
Cyanomanganoation	0,1751 ± 0,0009	0,2876	313	$[\text{Mn}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{4-}$ 319

¹⁾ Näheres über die Ionengewichtsbestimmung vgl. H. BRINTZINGER, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937), 415.

Diese für die angeführten komplexen Cyanide im gelösten Zustand gefundene Zusammensetzung stimmt mit der Zusammensetzung der kristallisierten Verbindungen überein: $K_3[V(CN)_6]$ ¹⁾, $K_3[Cr(CN)_6]$ ²⁾, $K_3[Mn(CN)_6]$ ³⁾, $K_2[VO(CN)_4]$ ⁴⁾, $K_2[UO_2(CN)_4]$ ⁵⁾. Das Kaliumcyanomanganoat entspricht dagegen im kristallisierten Zustand der Formel $K_4[Mn(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ⁶⁾.

Das Cyanomanganoat-Ion unterscheidet sich von dem üblicherweise gleich formulierten Cyanomanganat-Ion dadurch, daß es im gelösten Zustand 6 Wassermoleküle komplex gebunden enthält. Selbst beim Übergang in den energieärmeren kristallisierten Zustand werden noch 3 Moleküle Wasser je Molekül Kaliumcyanomanganoat in das Kristallgitter hereingenommen.

¹⁾ J. LOCKE u. G. H. EDWARDS, Amer. chem. J. **20** (1898), 594.

²⁾ VAN DYKE CRUSER u. E. H. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **28** (1906), 1132.

³⁾ J. H. EATON u. R. FITTIG, Ann. **145** (1868), 164.

⁴⁾ A. WERNER, Neue Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig 1905, S. 8.

⁵⁾ J. ALOY, Ann. chim. phys. (7) **24** (1901), 417.

⁶⁾ J. H. EATON u. R. FITTIG, Ann. **145** (1868), 159.

Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1938.

Einige neue Halogenide des Siliziums. II.¹⁾

VON ROBERT SCHWARZ UND ROBERT THIEL

Mit einer Abbildung im Text

In der ersten Mitteilung über das neue Chlorid $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei der thermischen Behandlung von SiCl_4 im Stählerrohr die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von der Gasatmosphäre abhängig ist. Während im Argonstrom das bereits genauer beschriebene $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ entsteht, bildet sich in Wasserstoffatmosphäre ein hochmolekulares Chlorid, das im Molekül noch Wasserstoff enthält. Wir haben die Verhältnisse jetzt eingehender verfolgt und kamen zu dem Ergebnis, daß die Umsetzung des Tetrachlorids in Wasserstoffatmosphäre in der Hauptsache zu einem Chlorid der Formel $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$ führt. Über diese Verbindung soll im folgendem Näheres berichtet werden.

I. Darstellung des $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$

Zur Darstellung verfährt man unter Benützung von Wasserstoff als Transportgas zunächst genau wie in der ersten Mitteilung angegeben. Besonders zu beachten ist, daß der zur Reinigung des Wasserstoffs dienende Palladiumkontakt gut wirksam bleibt und tatsächlich die letzten Spuren von Sauerstoff im Gase entfernt. Wenn es gelegentlich vorkommt, daß die Reaktion nicht anspringt, so sind hieran Spuren von Sauerstoff oder Wasser schuld, gegen die die Reaktion ungemein empfindlich ist.

Arbeitet die Apparatur normal, so erhält man, wie folgende Zahlen zeigen, verhältnismäßig gute Ausbeuten an $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$. Angewandt 112 g SiCl_4 , Betriebsdauer 81 Stunden, Stromverbrauch bei Heizung des Silitstabes mit 220 Volt und 20 Amp. = 356 kW.-Stunden, Menge des Reaktionsproduktes: 35 g = 54% der Theorie.

Zur Reindarstellung $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$ empfiehlt es sich nicht, das Öl nach Absieden der in ihm noch gelösten niedrig siedenden Chloride

¹⁾ Als erste Mitteilung über diese Untersuchungsreihe gilt die Arbeit „Über ein Siliziumchlorid der Formel $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ “, Z. anorg. allgem. Chem. 232 (1937), 241.

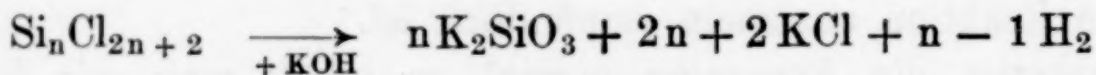
selbst noch einer Vakuumdestillation zu unterwerfen. Die gewünschte höchste Fraktion ist nämlich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar, sondern zerfällt hierbei wenigstens teilweise in niedermolekulare niedrig siedende Anteile.

Führt man die Erhitzung unter Normaldruck in einer indifferenten Gasatmosphäre aus, so erfolgt die Spaltung in dem Sinne, daß neben abdestillierenden flüssigen Chloriden ein fester, in der Hitze orangeroter, in der Kälte gelber Körper zurückbleibt. Wir sind mit der genauen Untersuchung dieser interessanten Verbindung noch beschäftigt und wollen vorläufig nur andeuten, daß es sich um ein ungesättigtes Siliziumchlorid handelt, dessen Eigenschaften recht bemerkenswert sind.

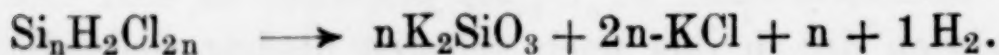
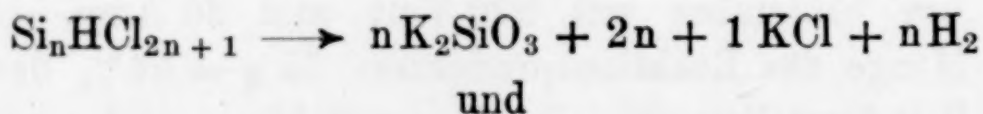
Man verfährt aus diesem Grunde bei der Herstellung des Chlorids so, daß das Rohprodukt im Hochvakuum lediglich bis 170° erhitzt wird. Hierbei destillieren alle niedrigen Fraktionen ab und das zurückbleibende Öl ist einheitlich. Es wird in warmem Zustande, in dem es noch einigermaßen fließt, aus dem Destillationskolben in einzelne Ampullen der Vorlage übergefüllt. Die Ampullen werden dann abgeschmolzen und der Inhalt weiter verarbeitet. Das Chlorid stellt ein farbloses, bei Raumtemperatur ungemein zähflüssiges Öl dar. Seine Dichte beträgt etwa 2,1.

2. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung

Die Analyse wasserstoffhaltiger Siliziumchloride beruht auf folgender allgemeiner Grundlage: Sowohl das Verhältnis Si:Cl wie das von Si:H ist von der Kettenlänge abhängig. Während bei der hydrolytischen Zersetzung mit KOH die wasserstofffreien Chloride nach:



zerfallen, reagieren die gemischten Chloride, bei denen ein oder mehrere Cl durch H ersetzt sind, nach:



Für die uns hier interessierenden Chloride sind die Werte für einzelne Glieder tabellarisch in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt:

Tabelle 1

Verhältnis Si : Cl : H bei wasserstoffhaltigen Siliziumchlorverbindungen
der Zusammensetzung $\text{Si}_n\text{HCl}_{2n+1}$

Formel	Verhältnis Si : Cl	Verhältnis Si : H	Formel	Verhältnis Si : Cl	Verhältnis Si : H
$\text{Si}_2\text{Cl}_5\text{H}$	1 : 2,50	1 : 2,00	$\text{Si}_8\text{Cl}_{19}\text{H}$	1 : 2,17	1 : 2,00
$\text{Si}_3\text{Cl}_7\text{H}$	1 : 2,33	1 : 2,00	$\text{Si}_9\text{Cl}_{17}\text{H}$	1 : 2,125	1 : 2,00
$\text{Si}_4\text{Cl}_9\text{H}$	1 : 2,25	1 : 2,00	$\text{Si}_{10}\text{Cl}_{21}\text{H}$	1 : 2,10	1 : 2,00

Tabelle 2

Verhältnis Si : Cl : H bei wasserstoffhaltigen Siliziumchloriden
der Zusammensetzung $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n}\text{H}_2$

Formel	Verhältnis Si : Cl	Verhältnis Si : H	Molekulargewicht
$\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{H}_2$	1 : 2,00	1 : 3	200
$\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{H}_2$	1 : 2,00	1 : 2,66	299
$\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{H}_2$	1 : 2,00	1 : 2,50	397
$\text{Si}_6\text{Cl}_{12}\text{H}_2$	1 : 2,00	1 : 2,33	595
$\text{Si}_8\text{Cl}_{16}\text{H}_2$	1 : 2,00	1 : 2,25	793
$\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$	1 : 2,00	1 : 2,20	991
$\text{Si}_{11}\text{Cl}_{22}\text{H}_2$	1 : 2,00	1 : 2,18	1090

Die für die Analyse benützte Apparatur ist in Abb. 1 bildlich wiedergegeben. Sie wird mit luftfreiem trockenem Kohlendioxyd gefüllt. Die das Chlorid enthaltende Ampulle wird in den Kolben K gebracht, dort geöffnet und durch Einsetzen eines Glasstäbchens G nach dem Verschließen des Kolbens in aufrechter Lage festgehalten. Nachdem alle Luft aus der Apparatur verdrängt ist, erfolgt die Zersetzung der Substanz durch Zufließenlassen von reiner verdünnter Kalilauge. Der

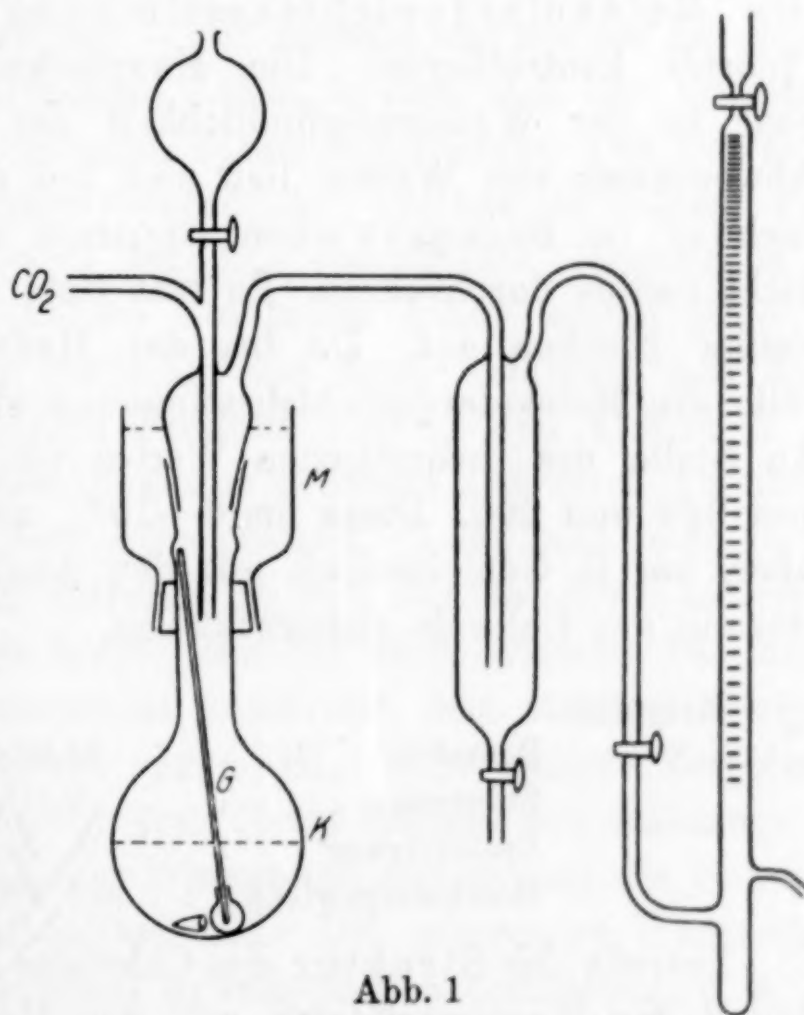


Abb. 1

Kolben wird während dieser Operation von außen mit Eis gekühlt. Geschieht dies nicht, so kann die Zersetzung unter Umständen unter Feuererscheinung explosionsartig verlaufen und den Kolben

zertrümmern. Nach beendeter Zersetzung wird der Kolbeninhalt zwecks Austreibung der letzten Reste von Wasserstoff bis zum Sieden erhitzt. Zur Kühlung des Fettes am Schliff ist der Hals des Kolbens mit dem Kühlmantel *M* umgeben. Der entwickelte Wasserstoff wird im Azotometer gemessen, der Kolbeninhalt wird in einen Meßkolben übergespült und in aliquoten Teilen zur Bestimmung des Siliziums als SiO_2 und des Chlors verwendet.

Analysenbeispiele

Angew. Substanz ¹⁾	H ₂ mg	Cl mg	Si mg	Verhältnis Si : Cl : H
0,5258	11,24	362,5	144,4	1 : 1,99 : 2,19
0,2123	4,84	154,9	61,0	1 : 1,99 : 2,21
0,8520	19,17	606,3	239,0	1 : 2,01 : 2,20

Aus diesen Analysenzahlen und dem daraus errechneten Verhältnis der Komponenten und des entwickelten Wasserstoffs ergibt sich für das Chlorid die Formel $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$. Die auf analytischem Wege ermittelte Kettenlänge von 10 Siliziumatomen läßt sich durch eine Molekulargewichtsbestimmung des in Benzol gelösten Chlorids kontrollieren. Die Hauptschwierigkeit der Bestimmung liegt in der Wasserempfindlichkeit der Verbindung. Die völlige Abwesenheit von Wasser ließ sich bei der kryoskopischen Untersuchung im BECKMANN'schen Apparate auch bei größter Vorsicht nicht restlos durchführen. Es trat stets eine geringe Ausscheidung weißer Flocken auf. Da bei der Hydrolyse auch HCl entsteht, fällt die Molekulargewichtsbestimmung stets etwas zu niedrig aus. An Stelle des theoretischen Wertes von 991 erhielten wir Werte von 924 und 900. Diese um 8—10% zu niedrigen Werte genügen aber, um in Gemeinschaft mit den Analysendaten die Zusammensetzung des Chlorids sicherzustellen.

Beispiel:

Benzol	33,70 g (34,00 g)
Substanz	0,8184 g (0,3962 g)
Erniedrigung	0,134° (0,066°)
Molekulargewicht	924 (900)

Betreffs der Struktur des Chlorides kann man zunächst nur auf Grund der Wasserstoffdaten und der Molekulargewichtsbestimmung

¹⁾ Ermittelt durch Rückwägung der Ampullenteile und daher nur annähernd genau. Wesentlich ist das unabhängig von der Substanzmenge ermittelte Atomverhältnis.

aussagen, daß eine (gerade oder verzweigte) Kette von 10 Siliziumatomen vorliegt. Über den Sitz der beiden Wasserstoffatome ist zunächst nichts auszusagen. Man muß aber auf Grund der Eigenschaften des weiter unten besprochenen Derivates $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{20}\text{H}_2$, bei dem die beiden Wasserstoffatome stufenweise reagieren, annehmen, daß ihre Bindung im Molekül eine verschiedenartige ist. Im übrigen sei auf die in der ersten Mitteilung wiedergegebenen Strukturformeln für das Chlorid $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ hingewiesen.

3. Das Hydrolysenprodukt des Chlorides

Das Chlorid $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$ ist ungemein empfindlich gegen Wasser. Löst man es in Benzol oder Äther auf, so genügen schon geringe Spuren von Feuchtigkeit, um die Verbindung unter Abscheidung eines weißen flockigen Hydrolysenproduktes zu zersetzen. Die Durchführung der Hydrolyse unter verschiedenen Bedingungen führte zu der Erkenntnis, daß es nur unter extrem milden Bedingungen möglich ist, lediglich die Chloratome gegen OH auszutauschen.

Man verfährt zu diesem Zwecke folgendermaßen: Die ätherische Lösung des Chlorides wird auf -40° gekühlt und mit auf die gleiche Temperatur gebrachtem feuchten Äther, in dem sich das Wasser in Form feiner Eiskristalle befindet, zusammengebracht. Das sich sofort bildende feste weiße Hydrolysenprodukt, welches in diesem Falle ziemlich feinflockig ist, wird auf eine vorgekühlte Glasnutsche abfiltriert und mit -40° kaltem absolutem Äther, einige Male mit ebenso kaltem absoluten Methanol und dann wiederum mit Äther gewaschen. Das ätherfeuchte Produkt wird in den Kolben K der oben geschilderten Analysenapparatur gebracht und durch Abpumpen mit der Vakuumpumpe vom Äther befreit. Läßt man jetzt zu der Substanz reines Eiswasser zutreten, so tritt bereits eine Wasserstoffentwicklung ein, die nach kurzer Zeit ihr Ende erreicht. Die Menge des so entwickelten Wasserstoffs entspricht dem Austausch eines Wasserstoffatoms im Molekül gegen OH. Eine weitere Zersetzung der Substanz erfolgt nunmehr erst durch Zugabe von Kalilauge. In ihr löst sich unter stürmischer Wasserstoffentwicklung die Substanz unter Bildung von Alkali-Silikat auf. Die gemessene Wasserstoffmenge entspricht der restlichen hydrolytischen Zersetzung, d. h. der Aufspaltung der Si-Si-Bindungen und dem Austausch des zweiten Wasserstoffatoms. Das analytisch ermittelte Verhältnis $\text{Si}:\text{H} = 1:2,20$ entspricht dem für die Verbindung $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{20}\text{H}_2$ theoretisch zu fordernden Wert.

Analysenbeispiele:

1. H_2 -Entwicklung a) mit H_2O 6,1 ccm
 b) mit KOH 98,6 ccm (22,5°, 755 mm)
 c) Siliziumbestimmung 0,2363 g SiO_2
 Atomverhältnis $Si : H_{gesamt} = 1 : 2,19$ [entspricht $Si_{10}(OH)_{20}H_2$]
 $Si : H_{KOH} = 1 : 2,07$ [entspricht $Si_{10}(OH)_{21}H$]
2. H_2 -Entwicklung a) mit H_2O 6,8 ccm
 b) mit KOH 64,4 ccm (19°, 769 mm)
 c) Siliziumbestimmung 0,1654 g SiO_2
 Atomverhältnis $Si : H_{gesamt} = 1 : 2,20$ [entspricht $Si_{10}(OH)_{20}H_2$]
 $Si : H_{KOH} = 1 : 1,99$ [entspricht $Si_{10}(OH)_{21}H$]

Das auf diese Weise dargestellte lockere und feinpulverige Hydrolysenprodukt $Si_{10}(OH)_{20}H_2$ ist eine sehr labile Verbindung. Gelegentlich zersetzte sich die Substanz bereits in Kohlendioxidatmosphäre bei Raumtemperatur ohne besonders erkennbaren Anlaß, vielleicht nur infolge geringer Erschütterung oder Reibung, explosionsartig unter heller Flammenerscheinung. In anderen Fällen konnte man mit ihr an der Luft bei Raumtemperatur umgehen, ohne daß eine Entzündung eintrat. In solchen Fällen konnte ihre Entflammungstemperatur an Luft experimentell dadurch ermittelt werden, daß sie in einem Porzellantiegel in einem Ölbad langsam erwärmt wurde. Die Entflammungstemperatur wurde hierbei zu 65° ermittelt. Bei dieser Temperatur entflammte die Verbindung und hinterließ einen weißen Rückstand von Siliziumdioxid, der mit wenig braunem elementarem Silizium durchsetzt war.

Bevor wir die soeben geschilderte Darstellungsmethode unter Ausschluß von überflüssigem Wasser zur Anwendung brachten, stellten wir das Hydrolysenprodukt in derselben Weise dar, wie es in unserer ersten Mitteilung für die Verbindung $Si_{10}(OH)_{22}$ beschrieben ist. Hierbei wurde also die Substanz zwar auch durch Hydrolyse bei tiefer Temperatur gewonnen, aber nach der Filtration mit Wasser ausgewaschen. Im Falle der hier in Rede stehenden Verbindung mit ihren anscheinend ungemein empfindlichen Wasserstoffatomen führt diese Methode zu dem Ergebnis, daß die Substanz unter einer allerdings bei dem präparativen Arbeiten nicht ohne weiteres sichtbar werdenden Wasserstoffentwicklung Zersetzung erleidet. Diese ist auch nicht aufzuhalten, wenn man statt mit reinem Wasser mit verdünnter Schwefelsäure auswäscht. Die an solchen Präparaten ermittelten Wasserstoffwerte waren stets niedriger als die theoretisch geforderten, wenn man die Annahme zugrunde legte, daß $Si_{10}Cl_{20}H_2$ bei der Hydrolyse in $Si_{10}(OH)_{20}H_2$ überginge. Sie stimmten allerdings auch

nicht auf $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{22}$, sondern ergaben dazwischenliegende Werte, die sich der Formel $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{21}\text{H}$ nähern, so z. B.

1:2,16

1:2.09

1:1.96

Des klareren Verständnisses halber seien noch einmal die Zahlen für die in Frage kommenden Verbindungen zusammengestellt:

Es entspricht dem Verhältnis 1 : 2,20 $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{20}\text{H}_2$

$$1 : 2,00 \quad \text{Si}_{10}(\text{OH})_{21}\text{H}$$
 $1:1,80 \text{ Si}_{10}(\text{OH})_{22}$

Die mit Wasser gewaschenen Hydrolysenprodukte, bei denen das eine besonders empfindliche Wasserstoffatom bereits weghydrolysiert ist, denen also die Formel $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{21}\text{H}$ zukommt, sind wesentlich unempfindlicher als das zuerst geschilderte. Zwar verbrennen auch sie unter lebhafter Verpuffung beim Erwärmen, jedoch liegt der Entflammungspunkt wesentlich höher, nämlich bei etwa 130° . Eine spontane Selbstzersetzung solcher Präparate wurde niemals beobachtet.

Bei einem Teil der Versuche erfreuten wir uns der Mitarbeit von cand. phil. nat. HERBERT SCHIRRMACHER.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Silizium-Tetrachlorid mit Wasserstoff in einer heiß-kalten Röhre entsteht in der Hauptsache ein Siliziumchlorid der Formel $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$. Die Verbindung stellt ein farbloses, außerordentlich viskoses Öl dar. Molekulargewichtsbestimmung, Analyse und Ermittlung der bei der durchgreifenden Hydrolyse entwickelten Wasserstoffmenge gestatten die Feststellung, daß die Verbindung aus einer Kette von 10 Silizium-Atomen aufgebaut ist.

Bei vorsichtiger Hydrolyse bildet sich das Derivat $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{20}\text{H}_2$ als eine feste, weiße, sehr labile Verbindung, die schon bei Raumtemperatur explosionsartig zerfallen kann. Bei der Einwirkung von Wasser entsteht unter fortschreitender Hydrolyse die Verbindung $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{21}\text{H}$. Die durchgreifende Hydrolyse mit Alkalilauge führt unter Wasserstoffentwicklung zu Alkalisilikat.

Königsberg i. Pr., Chemisches Institut der Universität,
Dezember 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1938.

Über die Erniedrigung der Oberflächenspannung von Salzsäure durch organische Basen

VON ERNST JENCKEL

nach Versuchen mit HEINZ POETSCH

Die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren wird durch die Gegenwart geringer Mengen organischer Basen mehr oder weniger stark gehemmt. Für eine Reihe organischer Basen wurde die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in 3 n-Salzsäure kürzlich mitgeteilt¹⁾. Wahrscheinlich ist die hemmende Wirkung der Basen auf eine Schutzschicht auf den Lokalkathoden zurückzuführen. Dabei wurde in diesem Zusammenhange die Änderung der Oberflächenspannung der 3 n-Salzsäure durch dieselben organischen Basen festgestellt. Wie die umstehende Tabelle in den beiden letzten Spalten zeigt, besteht jedoch kein deutlicher Zusammenhang zwischen der Kapillaraktivität und der Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit, was man zu erwarten hat, wenn die Lokalkathoden nur mechanisch geschützt werden. Man bemerkt lediglich in ganz groben Zügen, daß organische Basen mit vielen Benzolkernen im Molekül kapillaraktiver sind und zugleich stärker hemmen, als solche mit wenigen Benzolkernen. Vgl. umstehende Tabelle.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung geschah nach der Blasendruckmethode. Nach einigen Vorversuchen wurde eine Kapillare aus Quarzglas verwandt, die schräg angeschliffen war, was zulässig ist, da nur Relativmessungen ausgeführt wurden. Die Kapillare tauchte stets genau 5 mm in die Lösung, die sich in einem Thermostaten bei $25,00 \pm 0,02^\circ$ befand. Die Kapillare stand vor jeder Messung mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde mit der zu untersuchenden Lösung in Berührung; in der übrigen Zeit befand sie sich in reiner 3 n-Salzsäure, so daß sie niemals trocken wurde. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind das Mittel aus meist 10 Einzelbestimmungen.

¹⁾ E. JENCKEL u. F. WOLTMANN, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937), 236.

Tabelle

	Konzentration Milli-Mol im l 3 n-HCl	Überdruck in cm H ₂ O am schrägliegenden Manometer						Hemmung d. Auflösungs- geschwin- digkeit 3 Milli-Mol/l	
		Basen- haltige 3 n-HCl	reine 3 n-HCl		Differenz gegen das Mittel	Differenz für 1 Milli-Mol/l			
			vorher	nachher					Mittel
Pyridin	52,2	65,75	65,64	65,72	65,68	—0,07	—0,013	0,525	
4-Oxypyridin	102,1	65,98	66,00	65,98	65,99	0,01	0	0,52	
8 Oxychinolin	98,3	65,53	65,70	65,63	65,67	0,14	0,0014	0,444	
Chinolinchlormethylat	107,0	65,48	65,69	65,75	65,72	0,24	0,0022	0,324	
2-Picolin	85,7	65,54	65,72	65,72	65,72	0,18	0,0021	0,635	
2-Amidopyridin	106,1	65,72	65,98	66,04	66,01	0,29	0,0027	0,503	
2,6-Lutidin	102,0	65,28	65,60	65,82	65,71	0,43	0,0042	0,60	
3-Picolin	84,1	65,54	65,75	65,95	65,85	0,31	0,0037	} 0,564	
	Chinaldinsäure	9,97	65,38	65,82	65,82	0,44	0,0052		0,60
Piperidin		100,1	65,66	65,78	65,64	65,71	0,05	0,0050	0,71
		65,04	65,72	65,66	65,69	0,65	0,0065		
Chinolin	50,5	65,46	65,99	66,00	65,99	0,54	0,0107	0,502	
2-Methylchinolin	51,0	65,21	65,95	65,99	65,97	0,76	0,0149	0,455	
8-Methylchinolin	97,6	63,85	65,54	65,53	65,54	1,69	0,0173	0,446	
Tetrahydrochinolin	97,6	63,86	65,63	65,54	65,59	1,76	0,0180	0,627	
2,4,6-Kollidin	23,02	64,96	65,69	65,78	65,74	0,78	0,0339	0,602	
2-Oxychinolin	4,78	65,65	65,96	65,82	65,89	0,24	0,0502	0,68	
β-Naphtochinolin	10,35	65,24	65,82	65,69	65,75	0,51	0,0493	0,026	
Acridin	10,02	64,78	65,80	65,66	65,73	0,95	0,0950	0,012	
9-Phenylacridin	4,79	61,59	65,82	66,00	65,91	4,32	0,903	0,032	
Gelatine	2,72 g/l	64,54	65,58	65,78	65,66	1,12	—	—	

Sie sind keine Absolutwerte, sondern geben nur den Überdruck in cm Wassersäule auf dem schräg unter $14,4^\circ$ liegenden Manometer an, der zum Durchperlen der ersten Blase nötig war. Vor und nach jeder Messung mit basenhaltiger Säure wurde in reiner Säure gemessen und die Differenz des ersteren Wertes gegen das Mittel der beiden letzteren als Maß der Kapillaraktivität betrachtet. Diese ist in der vorletzten Spalte der Tabelle noch auf ein Milli-Mol organischer Base pro Liter 3 n-Salzsäure bezogen.

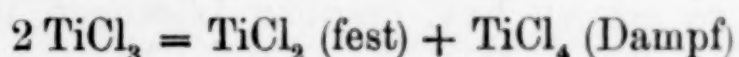
Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Oktober 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1938.

Beitrag zur Kenntnis der wäßrigen Lösungen des zwei-, drei- und vierwertigen Titans

Von G. PATSCHEKE und W. SCHALLER

Verbindungen des zweiwertigen Titans kann man auf trockenem Wege auf verschiedene Weise herstellen. EBELMEN¹⁾, FRIEDEL und GUÉRIN (1875)²⁾, GOERGES und STÄHLER (1909)³⁾, RUFF und NEUMANN (1923)⁴⁾, SCHUMB und SUNDSTRÖM (1933)⁵⁾ stellten das Dichlorid dar durch thermische Spaltung von Titantrichlorid im Wasserstoff- oder Kohlendioxydstrom nach der Gleichung:



bei etwa 440—475°. Infolge weitergehender Spaltung war das Dichlorid meistens mit metallischem Titan verunreinigt. Auch durch Reduktion von Titantrichlorid mittels Wasserstoff konnten bis über 40% Titandichlorid neben Titantrichlorid bei 1000° von FR. MEYER, A. BAUER und R. SCHMIDT (1923)⁶⁾ gewonnen werden. VON DER PFORDTEN⁷⁾ erhielt das Dichlorid durch Reduktion von trockenem Titantrichlorid mittels Schwefelwasserstoff oder Natriumamalgam, was RUFF und NEUMANN⁴⁾ bestätigen konnten. Das Titandichlorid wird als eine schwarze Kristallmasse beschrieben, die je nach den Entstehungsbedingungen an feuchter Luft teils als unentzündlich, teils als selbstentzündlich gefunden wurde.

SCHUMB und SUNDSTRÖM⁵⁾ haben ein Ammin $\text{TiCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ als perlgraues Pulver hergestellt.

¹⁾ EBELMEN, Ann. chim. phys. (3) **20** (1847) 394.

²⁾ C. FRIEDEL u. I. GUÉRIN, Jahresberichte 1875, S. 207.

³⁾ H. GOERGES u. A. STÄHLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **42** (1909), 3200.

⁴⁾ O. RUFF u. F. NEUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **128** (1923), 81.

⁵⁾ W. SCHUMB u. R. SUNDSTRÖM, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933), 596—604.

⁶⁾ FR. MEYER, A. BAUER u. R. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **56** (1923), 1908—1914.

⁷⁾ O. Freiherr VON DER PFORDTEN, Liebigs Ann. Chem. **234** (1886), 257 ff.; **237** (1887), 201 ff.

In analoger Weise haben YOUNG und SCHUMB (1930)¹⁾ durch thermische Spaltung von Titantribromid bei 400° das Titandibromid hergestellt.

In großer Reinheit kann man das Titanmonoxyd TiO nach BILLY²⁾ und CARSTENS³⁾ durch Erhitzen eines innigen Gemenges äquivalenter Mengen Titandioxyd und Titanmetall herstellen. Über die Herstellung und Eigenschaften des reinen Titanmonoxydes haben W. DAWIHL und K. SCHRÖTER (1937)⁴⁾ näher berichtet.

Umstritten ist die Frage, ob Verbindungen des zweiwertigen Titans in wäßriger Lösung bestehen können. WÖHLER, STÄHLER und WIRTHWEIN⁵⁾ und GOERGES glaubten durch Auflösen von Titanmetall in Salzsäure in manchen Fällen zu Lösungen des Dichlorides gelangt zu sein. Ob das Metall zwei- oder dreiwertig in Lösung geht, sollte von der physikalischen Beschaffenheit des Titanmetalles abhängen. Durch Auflösen des wasserfreien Titandichlorides in Salzsäure oder Wasser gelangten GOERGES und STÄHLER und VON DER PFORDTEN zu grünen bzw. braunen Lösungen, die zweiwertiges Titan enthalten sollten. Besonders die nach VON DER PFORDTEN hergestellten Lösungen sollten sehr beständig sein. RUFF und NEUMANN erhielten ebenfalls beim Auflösen von Titandichlorid in konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure grüne Lösungen. Sie fanden jedoch, wie schon FRIEDEL und GUÉRIN vor ihnen, daß zweiwertige Titansalze in Wasser nicht beständig sind, sondern unter heftiger Wasserstoffentwicklung und Bildung von drei- und vierwertigen Titanverbindungen das Wasser zersetzen. Sowohl STÄHLER wie VON DER PFORDTEN gaben eine Übersicht über verschiedene Reaktionen, hauptsächlich Farb- und Fällungsreaktionen, die für die zweiwertigen Titansalzlösungen kennzeichnend sein sollen. Die Angaben über die Eigenschaften der zweiwertigen Titansalze in Lösung widersprechen einander vielfach. Daß die in Frage stehenden Lösungen überhaupt zweiwertiges Titan enthielten, darf man noch nicht als erwiesen ansehen, da die Wertigkeit dieser Lösungen niemals direkt bestimmt wurde.

¹⁾ R. YOUNG u. W. SCHUMB, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930), 4233—4239.

²⁾ MAURICE BILLY, Ann. d. chim. (9) **15** (1921), 5 ff.

³⁾ C.W. CARSTENS, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **67** (1928), 260—278.

⁴⁾ W. DAWIHL u. K. SCHRÖTER, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937), 178.

⁵⁾ A. STÄHLER u. H. WIRTHWEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **38** (1905), 2620.

Daher haben wir es unternommen, die Herstellung von zweiwertigen Titansalzlösungen zu versuchen und die Wertigkeit der Lösungen unmittelbar durch Titration ihres Reduktionswertes zu bestimmen. Die erhaltenen Lösungen haben wir weiterhin auf ihre Beständigkeit und auf charakteristische Reaktionen mit Kaliumrhodanid untersucht.

Wertigkeit von Titansalzlösungen

Zur Herstellung der Lösungen gingen wir von Titanmetall oder von Titanmonoxyd aus, das wir unter Luftausschluß in 20%iger Salzsäure oder 40%iger Schwefelsäure bei 100° lösten. Das Titanmonoxyd¹⁾ wählten wir als Ausgangssubstanz, einerseits weil sein Verhalten beim Lösen in Säuren noch nicht genügend bekannt war und andererseits weil zu erwarten stand, daß man bei Verwendung dieser reinen und einwandfreien Verbindung des zweiwertigen Titans am leichtesten zu Titanosalzlösungen gelangen müßte.

Für sämtliche Auflösungsversuche wurden Glaskolben mit zwei Ansatzstutzen verwendet. Von diesen diente der eine zum Einleiten eines Kohlensäuregasstromes, während auf den anderen ein Rückflußkühler gesetzt war, der eine Verdampfung von Säure oder Wasser verhindern sollte. Das CO₂-Gas wurde zur Kontrolle der Einleitungsgeschwindigkeit durch eine vorgeschaltete Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und, da das Gas geringe Mengen Sauerstoff enthielt, zur Absorption desselben durch eine mit TiCl₃-Lösung beschickte Waschflasche geleitet. Zu den Versuchen wurden Einwaagen bis zu 2 g Ti bzw. 2 g TiO verwendet. Das Volumen der Lösungen betrug bis zu 150 cm³.

Der Reduktionswert der Titanlösungen wurde durch Titration mit einer FeCl₃-Lösung von 0,01 g Fe⁺⁺⁺/cm³ und mit Ammoniumrhodanid als Indikator bestimmt. Der Gesamt-Titangehalt wurde nach einer von JONES²⁾ angegebenen Reduktionsmethode ermittelt. Die zu bestimmende saure Titanlösung wurde durch eine mit Zink-Granalien gefüllte aufrechtstehende Glasröhre geschickt, wobei der entstehende Wasserstoff die gesamten Ti⁺⁺⁺⁺-Ionen zu Ti⁺⁺⁺-Ionen reduzierte. Die Gesamtmenge Titan wurde sodann als dreiwertiges Titan

¹⁾ Das Titanmonoxyd war nach dem Verfahren von BILLY von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H., Osram-Konzern, Berlin, bei 1550° im Vakuumofen hergestellt worden. Für die Überlassung einer Probe hiervon danken wir auch an dieser Stelle bestens.

²⁾ JONES, vgl. ULLMANN, *Enz. d. Techn. Chem.* 10 (1932), 23.

wie oben mit Ferrichlorid titriert. Bestand die Möglichkeit, daß neben der dreiwertigen noch andere niedrige Oxydationsstufen des Titans vorlagen, so oxydierten wir zur Bestimmung des Gesamt-titans die Lösung zuerst mit Chlor-Wasser, bevor sie in der JONES-schen Säule reduziert wurde. Versuche mit einer Einwaage von etwa 98%igem Titan ergaben die Brauchbarkeit des Analysen-verfahrens:

Einwaage: 1,2874 g Metall	= 1,262 g Ti
In HCl gelöst und sofort titriert	= 1,257 g Ti
Nach Reduktion in JONES' Säule	= 1,260 g Ti
Nach Oxydation mit Cl ₂ und Reduktion in JONES' Säule	= 1,257 g Ti

Titan und Salzsäure

Titanmetall löste sich in heißer Salzsäure (20%ig) unter Wasserstoffentwicklung mit grüner, bei längerer Einwirkung mit violetter Farbe. Die grüne und violette Farbe sollen verschiedenen Hydratationsstufen des Titani-Ions zukommen¹⁾. Die Analyse der Lösungen ergab Titantrichlorid mit mehr oder weniger großen Anteilen an vierwertigem Titan. Ein Reduktionswert, der zweiwertigem Titan zukommen könnte, wurde in keinem Falle gefunden. Um die Bildung von Ti³⁺- und Ti⁴⁺-Ionen während des Auflörens von Titanmetall in Salzsäure zu verfolgen, haben wir in einem Versuche während der Lösung von Zeit zu Zeit Proben von je 10 cm³ Lösung entnommen und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben:

Tabelle 1

Ti³⁺- und Ti⁴⁺-Salz während der Auflösung von Ti-Metall in 20%iger Salzsäure

Zeit in Minuten	Ti ³⁺ = cm ³ FeCl ₃	Ti, gesamt = cm ³ FeCl ₃	Ti ⁴⁺ = cm ³ FeCl ₃	% Ti ⁴⁺ Gesamt-Ti
30	1,7	1,7	0,0	0 %
100	2,3	2,3	0,0	0 %
300	2,3	2,4	0,1	4 %
360	2,3	2,4	0,1	4 %
480	2,3	2,6	0,3	11,5 %

Man erkennt, daß insbesondere anfangs, während die Hauptmenge des Titans in Lösung ging, reine Lösungen von Titantrichlorid entstanden. Erst bei längerer Einwirkung trat bis zu 11,5% vierwertiges Titan auf. Das primär gebildete Titantrichlorid wurde also in einer Sekundärreaktion (durch unvermeidliche oxydierende Beimengungen oder Wasser selbst?) langsam oxydiert.

¹⁾ ABEGG's Handbuch d. anorg. Chem. Bd. III, 2 (1909), S. 414 ff.

Bekanntlich wird Titan-tetrachlorid durch naszierenden Wasserstoff zu Trichlorid reduziert. Da andererseits bei der Lösung des Titans beträchtliche Mengen vierwertigen Titans entstanden, schien es uns nötig, das Verhalten vierwertiger Titanverbindungen bei der Lösung von Titan in Säure zu prüfen. Bei der Auflösung von Titan in Salzsäure (0,216 g Ti) in Gegenwart von Titan-tetrachlorid (0,85 g) erhielten wir fast alles Titan (0,400 g Ti) in dreiwertiger Form gelöst, und nur 7% des Titans blieben noch als TiCl_4 vorhanden. Weiterhin fanden wir, daß Titandioxyd bei der Auflösung von Titan in Salzsäure reduziert und vollständig gelöst wurde. Es entstanden Lösungen von Trichlorid mit 4,5–9,4% vierwertigen Titans in gleicher Weise wie bei der Auflösung des Titanmetalles allein.

Tabelle 2
Lösung von TiO_2 mittels Ti und HCl

	Versuch 1	Versuch 2
Einwaage Ti	0,434 g	0,374 g
Einwaage TiO_2	+ 0,426 g	+ 0,416 g
d. i. Einwaage gesamtes Ti	0,69 g	0,623 g
Titriert als Ti^{+++}	0,625 g	0,594 g
% Ti als Ti^{+++}	9,4 %	4,5 %

Die Reduktion des Titandioxyds mittels Titanmetall und Salzsäure ist geeignet, das sonst unlösliche Titandioxyd in Lösung zu bringen. Technisches Interesse könnte diese Reaktion gewinnen, wenn an Stelle des teuren Titanmetalles Aluminium oder Zink sich zur Wasserstoffentwicklung verwenden ließen. Besondere Versuche ergaben aber, daß bei Anwendung von Al oder Zn das TiO_2 nicht in Lösung gebracht wurde. Zur Erklärung kann man annehmen, daß die Entwicklung von Wasserstoff durch Zink oder Aluminium zu schnell abläuft, als daß sie der spezifisch langsam verlaufenden Reduktion des Titandioxyds etwas nützen kann. Auch eine spezifische Wechselwirkung zwischen den verschiedenwertigen Titanionen ist vielleicht für die besondere Eignung des Titans zur Reduktion des Titandioxydes günstig. Jedenfalls sind gemischte Lösungen des violetten Trichlorides und des farblosen Tetrachlorides auffallend dunkelbraun bis schwarz gefärbt, was auf Komplexbildungen beider Wertigkeitsstufen schließen läßt.

Titan und Schwefelsäure

In 40%iger Schwefelsäure (100 ccm) löste sich Titan (0,501 g etwa 98%iges Ti) unter Wasserstoffentwicklung zunächst zu einer

dunkelgrünen, später rein blauen Lösung. Nach längerem Kochen schied sich ein violett gefärbter Niederschlag aus, der sich in einem Überschuß von Wasser mit violetter Farbe löste. Entsprechend den Angaben von J. MEYER und H. MEISSNER¹⁾ dürfte der Niederschlag Titan³-sulfatschwefelsäure sein. Wie die Titration von Lösung und Niederschlag ergab, hatte die Schwefelsäure in der Hauptsache dreiwertige Titanverbindungen (= 0,371 g Ti) gebildet. Daneben waren auch 25% des Titans zur vierwertigen Form oxydiert worden. In diesem verhältnismäßig hohen Prozentsatz gab sich die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure zu erkennen. Für die Bildung von zweiwertigen Titansalzlösungen ergaben sich hier keine Anhaltspunkte

Beständigkeit von Lösungen der dreiwertigen Titansalze

Die Lösungen von dreiwertigen Titansalzen sind nicht sehr beständig, wie schon das baldige Auftreten von vierwertigem Titan beim Auflösen des Titans zeigte. Zur näheren Untersuchung der Beständigkeit ließen wir einen Luftstrom durch eine Lösung von TiCl_3 treten. Der Ti^{3+} -Gehalt nahm etwa proportional der Zeit ab. Von einem Ausgangswert von 0,0669 g Ti/10 cm³ sank der Gehalt an dreiwertigem Titan nach dem Durchleiten von 8 Liter Luft innerhalb von 4 Stunden um 8,97%. Beim Stehenlassen einer Trichloridlösung unter Luft verminderte sich der Gehalt an dreiwertigem Titan ständig, z. B. innerhalb von 15 Tagen um 31%. Auch unter Kohlendioxyd oder Wasserstoffgas nahm der Gehalt an dreiwertigem Titan langsam, wenn auch in geringerem Maße ab. In Gegenwart der oxydierend wirkenden Schwefelsäure war die Abnahme des Titantrichlorides stärker. Eine Übersicht über die Beständigkeit der Titantrichloridlösungen bei 20° unter verschiedenen Bedingungen gibt Tabelle 3.

Tabelle 3
Beständigkeit von TiCl_3 -Lösungen bei 20° C während 5 Tagen

Bedingung	TiCl_3 -Gehalt der Ausgangslösung g Ti/10 cm ³	Abnahme des TiCl_3 -Gehaltes %
Stehen an Luft.	0,120	15
„ „ CO_2	0,120	5,84
„ „ H_2	0,120	8,34
„ „ H_2	0,086	7,56
Zusatz H_2SO_4 5%	0,0602	21,6
„ „ 10%	0,0602	18
„ „ 15%	0,0593	18,2
„ „ 25%	0,0609	17,25
„ „ 30%	0,0592	17,4

¹⁾ J. MEYER u. H. MEISSNER, J. prakt. Chem. [2] 143 (1935), 70—81.

Noch unbeständiger war das Titantrichlorid in schwefelsaurer Lösung bei erhöhter Temperatur. Wie Tabelle 4 zeigt, wurden bei 60° in 2 Tagen 80—90% des Titantrichlorides oxydiert.

Tabelle 4
Beständigkeit von TiCl_3 -Lösungen bei 60° C während 2 Tagen

Zusatz H_2SO_4 %	TiCl_3 -Gehalt der Ausgangslösung g $\text{Ti}/10 \text{ cm}^3$	Abnahme des TiCl_3 -Gehaltes %
5	0,0489	90
10	0,0494	83,3
15	0,0485	82,7
25	0,0494	81,6
30	0,0489	81,5

Wenn selbst unter einer indifferenten Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlendioxyd eine langsame Oxydation einer Titantrichloridlösung einsetzte, so kann man annehmen, daß das Wasser selbst Titantrichlorid in saurer Lösung langsam oxydiert. Für alkalische Reaktion ist es jedenfalls bekannt, daß Titanhydroxyd durch Wasser unter Wasserstoffentwicklung lebhaft oxydiert wird.

Titanmonoxyd und Schwefelsäure

Titanmonoxyd wurde in 40%iger Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Wie die Analyse ergab, lag in den Lösungen alles Titan dreiwertig vor. Bei weiterem Kochen schied sich aus der Lösung die oben erwähnte Titan³-sulfatschwefelsäure aus.

Es ist verständlich, daß bei der Auflösung von Titanmonoxyd in Schwefelsäure kein zweiwertiges Titan in Lösung zu erhalten war. Denn Schwefelsäure wirkte bereits auf dreiwertiges Titan leicht oxydierend, und aller Erwartung nach ist das zweiwertige Titan noch unbeständiger als das dreiwertige, so daß es sofort von der Schwefelsäure oxydiert wurde, wenn es vorübergehend in der Lösung auftreten sollte.

Andererseits fiel auf, daß beim Auflösen von Titanmonoxyd in Schwefelsäure im Gegensatz zur Auflösung von Titanmetall keine Beimengungen von vierwertigem Titan gefunden wurden.

Titanmonoxyd und Salzsäure

Bei der Auflösung von Titanmonoxyd in 20%iger Salzsäure entstanden unter Wasserstoffentwicklung grünlich-braune Lösungen, die in der Hauptsache Titantrichlorid, daneben beträchtliche Anteile an zweiwertigem Titan enthielten. Titrierte man nämlich diese

Lösungen mit Ferrichlorid, so ergaben sie einen höheren Reduktionswert als für Titantrichlorid. Die Möglichkeit, daß fein verteiltes Titanmonoxyd bei der Probenahme mit angesaugt wurde und bei der Titration mit Ferrichlorid einen höheren Reduktionswert der Lösung vortäuschte, war dadurch ausgeschaltet, daß die Proben durch ein feines Glasfilterrohr entnommen wurden. Bei der Titration der Lösungen mit FeCl_3 -Lösung verschwand zuerst die grünbraune Färbung, und das Violett der dreiwertigen Titansalze trat auf. Bei weiterem Zusatz von FeCl_3 entfärbte sich die Trichloridlösung unter Oxydation zu Titan-tetrachlorid. Der erste Farbumschlag wies darauf hin, daß eine niedrigere Oxydationsstufe vorlag, doch war dieser Umschlag nicht scharf genug, daß eine titrimetrische Bestimmung des Dichlorides darauf gegründet werden konnte.

Die Tabelle 5 zeigt, wie sich während der Auflösung des Titanmonoxydes die Gehalte der Lösung an zweiwertigem Titan änderten.

Tabelle 5
TiCl₃-Gehalt der Lösungen von Titanmonoxyd in Salzsäure

1	2	3	4	5
Zeit in Minuten	Reduktionswert berechnet als g Ti ³ /10 cm ³	Gesamt- Ti-Gehalt g Ti/10 cm ³	Gehalt an Ti ²	
			g/10 cm ³	%
120	0,0249	0,0232	0,0017	6,8
210	0,0369	0,0343	0,0026	7,0
420	0,0568	0,0515	0,0053	9,3
540	0,0575	0,0523	0,0052	9,1

Spalte 1 gibt die Zeit in Minuten wieder, nach der Proben von je 10 cm³ während der fortschreitenden Lösung des Titanmonoxydes entnommen wurden. Bei sofortiger Titration ergaben sich Reduktionswerte, die den in Spalte 2 wiedergegebenen Gehalten an dreiwertigem Titan entsprechen würden. Vorhanden waren aber im ganzen nur die Titanmengen der Spalte 3, wie sich aus der Bestimmung des Gesamttitangehaltes (Titration nach Oxydation mit Cl₂-Wasser und Reduktion in der JONES'schen Säule) ergab. Die Differenz beider Werte gibt somit den Gehalt an zweiwertigem Titan in Lösung (Spalte 4: in g/10 cm³, Spalte 5 in Prozent), der im vorliegenden Falle etwa 7—9% des gesamten Titans ausmachte.

Beständigkeit des Titandichlorides in Lösung

Die Lösungen des Titandichlorides waren sehr wenig beständig. Blieb nach Auflösung des Monoxydes die Lösung im Kohlensäure-

strom noch einige Zeit im Kochen, so verschwand der Titano-Gehalt sehr rasch. Die grünlich-braune Farbe ging hierbei in das Blauviolett des Trichlorides über. Blieben die Dichlorid-Lösungen an der Luft offen stehen, so hing ihre Beständigkeit stark von der Temperatur ab. Bei 20° C verschwand der Gehalt an TiCl_2 innerhalb weniger Minuten. Bei 0° C oxydierte sich das zweiwertige Titan etwa innerhalb einer Stunde, wie die Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6
Beständigkeit der TiCl_2 -Lösung an Luft bei 0° C

Zeit in Minuten	Reduktionswert berechnet als g $\text{Ti}^3/10 \text{ cm}^3$	Gehalt an Ti^2	
		g $\text{Ti}^2/10 \text{ cm}^3$	% des Gesamt-Ti
0	0,0815	0,0146	17,9
30	0,0729	0,0060	8,2
45	0,0705	0,0036	5,1
60	0,0669	0,0000	0

Größer war die Haltbarkeit bei -12° C. Wie Tabelle 7 zeigt, nahm der Gehalt an zweiwertigem Titan in 2 1/2 Stunden von 14,6 auf 5,6% des Gesamt-Titan-Wertes ab.

Tabelle 7
Beständigkeit der TiCl_2 -Lösung an Luft bei -12° C

Zeit in Minuten	Reduktionswert berechnet als g $\text{Ti}^3/10 \text{ cm}^3$	Gehalt an Ti^2	
		g $\text{Ti}^2/10 \text{ cm}^3$	% des Gesamt-Ti
0	0,155	0,022	14,6
30	0,149	0,016	10,9
90	0,144	0,011	7,6
150	0,141	0,008	5,6

Eine Probe einer Titandichlorid-Lösung haben wir in einer mit zwei Hähnen versehenen Pipette unter Luftausschluß bei 0° C aufbewahrt. Nach 5 Stunden enthielt die Lösung noch einen merklichen Anteil an TiCl_2 , wie die Tabelle 8 aufweist.

Tabelle 8
Beständigkeit der TiCl_2 -Lösung unter Luftausschluß bei 0° C

Zeit in Stunden	Reduktionswert berechnet als g $\text{Ti}^3/10 \text{ cm}^3$	Gesamt-Ti	Gehalt an Ti^2	
		g $\text{Ti}/10 \text{ cm}^3$	g $\text{Ti}^2/10 \text{ cm}^3$	%
0	0,0267	0,0231	0,0036	13,5
5	0,0245	0,0231	0,0014	5,6

Die an sich geringe Beständigkeit der Titandichlorid-Lösungen konnte also durch Fernhalten von oxydierenden Stoffen und durch Abkühlung merklich erhöht werden. Auch muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß schon das Wasser selbst das Titandichlorid, ähnlich wie für das Titantrichlorid beschrieben, langsam oxydiert.

Diese Versuche bewiesen jedenfalls, daß tatsächlich für kürzere Zeiten Titandichlorid in wäßriger Lösung bestehen kann. Die große Beständigkeit der Titanosalz-Lösungen, wie sie VON DER PFORDTEN gefunden hatte, konnten wir indessen nicht bestätigen.

Reaktionen der Titanlösungen mit Kaliumrhodanid

VON DER PFORDTEN¹⁾ gab folgende Reaktion zur Erkennung von zweiwertigem Titansalz an: „Versetzt man eine Lösung von Titandichlorid mit Rhodankaliumlösung, so verändert sie ihre Farbe nicht, setzt man aber etwas Salzsäure und Äther hinzu, schüttelt aus, so färbt sich der Äther braun. Diese Reaktion dient als Charakteristikum für zweiwertiges Titan.“

Es ist fraglich, ob die von VON DER PFORDTEN beschriebenen Lösungen tatsächlich zweiwertiges Titan enthielten. GOERGES und STÄHLER haben darauf hingewiesen, daß VON DER PFORDTEN zur Reinigung seines Titandichlorides Äther benutzte, der gewöhnlich peroxydhaltig ist und daher das Dichlorid in eine höhere Wertigkeitsstufe oxydieren mußte. Wir haben daher die von VON DER PFORDTEN als charakteristisch angegebene Reaktion zwischen zweiwertigem Titan und Rhodankalium einer Prüfung unterzogen, denn es schien wünschenswert, eine eindeutige Farbreaktion zur Unterscheidung der niedrigen Wertigkeitsstufen des Titans zu besitzen.

Wir fanden, daß die aus Titanmonoxyd und Salzsäure hergestellten Titandichloridlösungen in anderer als in der von VON DER PFORDTEN angegebenen Weise mit Kaliumrhodanid reagierten. Bei Zusatz von Kaliumrhodanid ging die braungrüne Farbe der Lösung augenblicklich in das Blauviolett der Trichloridlösung über. Geruch nach Zersetzungsprodukten des Rhodankaliums (H_2S) trat auf, und der Reduktionswert der Lösung nahm ab. Das Dichlorid wirkte also reduzierend auf Kaliumrhodanid.

Wir fanden, daß so, wie es VON DER PFORDTEN für das Titandichlorid beschrieben hat, sich das vierwertige Titan gegen Kaliumrhodanid verhält. Eine neutrale wäßrige Lösung von Titan-tetra-

¹⁾ VON DER PFORDTEN, Liebigs Ann. Chem. **234** (1886), 257 ff.; **237** (1887), 201.

chlorid und Kaliumrhodanid ist farblos. Säuert man sie mit Salzsäure an, so tritt eine intensiv braunrote Farbe auf, die beim Ausschütteln mit Äther in diesen übergeht. Die Braunfärbung ist ein empfindliches Erkennungszeichen für vierwertiges Titan. Bei Anwendung von 5 cm³ einer etwa 50%igen KCSN-Lösung und von 2 cm³ einer TiCl₄-Lösung ergab sich bei einem Gehalt von $6 \cdot 10^{-6}$ g TiO₂/cm³ noch eine deutliche Färbung des Äthers.

Eine Lösung von Titantrichlorid gab mit Kaliumrhodanid sowohl bei saurer wie neutraler Reaktion eine deutliche Vertiefung der violetten Farbe, die sich ebenfalls leicht ausäthern ließ.

Durch diese Versuche wurde klargestellt, daß die von VON DER PFORDTEN beschriebene charakteristische Reaktion keinen Nachweis von Titandichlorid lieferte, sondern nur das Vorhandensein von vierwertigem Titan in seinen Lösungen anzeigte.

Qualitativer Nachweis von vierwertigem neben dreiwertigem Titan in Lösung

Die Reaktion mit Kaliumrhodanid kann zu einem empfindlichen Nachweis für vierwertiges neben dreiwertigem Titan in Lösung dienen. Hierbei ist folgendermaßen zu verfahren: Die Titansalzlösungen werden mit Ammonbicarbonat neutralisiert, bis sich der hierbei vorübergehend bildende Hydroxydniederschlag gerade noch löst. Darauf gibt man 50%ige Kaliumrhodanidlösung im Überschuß zu, wodurch entsprechend dem Gehalt an Titantrichlorid eine mehr oder weniger ausgeprägte violette Farbvertiefung hervorgerufen wird. Sodann wird zur Entfernung alles dreiwertigen Titansalzes mehrmals mit peroxydfreiem Äther¹⁾ ausgeschüttelt, bis die Lösung farblos geworden ist. Säuert man sodann die Lösung an, so zeigt sich bei Anwesenheit von vierwertigem Titansalz, das vollständig in der wäßrigen Lösung geblieben ist, die braunrote Farbe, die durch Ausschütteln mit Äther noch vertieft wird.

Quantitative Trennung von drei- und vierwertigem Titan

Wir haben die Verteilung der drei- und vierwertigen Titanrhodanverbindungen auf Wasser und Äther quantitativ untersucht. Zunächst haben wir je 1 cm³ einer Titanetetrachloridlösung, enthaltend 0,0939 g Ti/cm³, teils ohne teils mit wechselnden Zusätzen einer etwa 45%igen Kaliumrhodanidlösung mit Wasser auf 10 cm³ auf-

¹⁾ Bei unseren Versuchen war der Äther durch Schütteln mit Titantrichloridlösung zuvor von Peroxyd befreit, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert worden.

gefüllt, im Scheidetrichter mit 20—50 cm³ Äther ausgeschüttelt und den Titangehalt der beiden Flüssigkeitsschichten bestimmt. Hierzu haben wir die Lösungen in der JONES'schen Säule reduziert und mit Ferrichlorid titriert. Bei Anwesenheit von Kaliumrhodanid mußte dieses vor der Reduktion durch Kochen mit Bromwasser zerstört werden. Tabelle 9 gibt eine Übersicht über die Versuche und die gefundenen Verteilungskoeffizienten:

Tabelle 9
Verteilung von TiCl₄ und Ti⁴-Rhodanid in Äther und Wasser

Nr.	KCSN-Zusatz 43%ig cm ³	Äther-Zusatz cm ³	Reaktion u. Farbe d. Lösung	Ti-Gehalt im Äther g Ti	Gefunden im Wasser g Ti	Verteilungskoeffizient für Ti ⁴ <i>c</i> _{Äther} : <i>c</i> _{Wasser}
1	—	50	{ sauer farblos }	0,00386	0,0875	0,88 : 100
2	—	20	{ sauer, gelb }	0,00172	0,0901	0,96 : 100
3	2	40	{ sauer gelbbraun }	0,0695	0,0214	81,2 : 100
4	4	50	{ neutral farblos }	—	0,0926	0 : 100
5	4	50	{ neutral farblos }	—	0,0920	0 : 100

In Abwesenheit von Kaliumrhodanid blieb also das Titan-tetrachlorid fast vollständig in Wasser gelöst. Bei Anwesenheit von überschüssigem Kaliumrhodanid konnte bei neutraler Reaktion kein Titan im Äther nachgewiesen werden. In saurer Lösung verteilte sich die Titan⁴-Rhodanverbindung mit etwa gleichen Konzentrationen auf Wasser und Äther.

In ähnlicher Weise wurde die Verteilung des dreiwertigen Titan-rhodanides untersucht.

Tabelle 10
Verteilung von Ti³-Rhodanid in Äther und Wasser

Nr.	TiCl ₃ Ansatz g Ti	KCSN-Zusatz 43%ig cm ³	Volumen d. wäßrig. Lösung cm ³	Volumen Äther cm ³	Reaktion	Ti ³ gefunden		Verteilungs- koeffizient <i>c</i> _{H₂O} : <i>c</i> _{Äther}
						in Äther g	in Wasser g	
1	0,0566	3	7	20	sauer	0,0549	0,0008	4,16 : 100
2	0,0686	5	10	20	sauer	0,0652	0,0022	6,75 : 100
3	0,0618	2,5	7,5	20	neutral	0,0583	0,0026	11,9 : 100
4	0,0618	5	10	20	neutral	0,0601	0,0012	3,99 : 100
5	0,0618	10	15	30	neutral	0,0601	0,0008	2,66 : 100

Der Gehalt an dreiwertigem Titan der wäßrigen und der ätherischen Lösung wurde unmittelbar durch Titration mit Ferrichlorid bestimmt. Um die Titration der ätherischen Lösung zu ermöglichen, wurde diese nach Abtrennen in einem Scheidetrichter in einem Fraktionierkolben mit Wasser versetzt und der Äther mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, wodurch das Titan in eine wäßrige Lösung übergeführt wurde. Die Tabelle 10 zeigt die verschiedenen Ansätze und die in Wasser und Äther gefundenen Ti^3 -Mengen. Sowohl bei saurer wie neutraler Reaktion ging das Rhodanid des dreiwertigen Titans überwiegend in den Äther, und zwar um so mehr, je größer die Überschüsse an Kaliumrhodanid waren. Aus den Verteilungskoeffizienten kann man ersehen, daß mit etwa 2maligem Ausäthern eine ausreichende Trennung des dreiwertigen Titans erreicht werden kann.

In den Versuchen mit Titan-tetrachlorid waren Gesamtverluste von 1,4—3,2% Ti, in denen mit Trichlorid von 1—2% Ti eingetreten. Offenbar waren die Verluste an Trichlorid durch geringe Hydrolyse und Wandadsorption der Titansäure und die Verluste an Trichlorid durch eine geringe unvermeidliche Oxydation während der Operation des Ausätherns usw. entstanden.

Wir haben eine quantitative Trennung von drei- und vierwertigem Titanchlorid aus ihren gemeinsamen Lösungen versucht. Die Lösungen wurden mit Ammonbicarbonat neutralisiert, mit je 10 ccm 50% iger Rhodankaliumlösung versetzt und ausgeäthert. In den Ätherauszügen wie in den wäßrigen Lösungen wurde nach den oben mitgeteilten Verfahren der Gehalt an dreiwertigem und an gesamtem Titan bestimmt. Die Versuchsergebnisse für zwei untersuchte Lösungen sind in der Tabelle 11 wiedergegeben. Der Gehalt der wäßrigen Lösungen an vierwertigem Titan ergab sich fast genau gleich den angewandten Mengen Titan-tetrachlorid. Die wäßrigen Lösungen enthielten nur einen verschwindenden Teil des dreiwertigen Titans. Der Gesamttitangehalt der Ätherauszüge entsprach recht gut dem ursprünglichen Gehalt an Titan-trichlorid. Der Erfolg der Trennung wurde dadurch nicht beeinträchtigt, daß ein kleiner Teil des Trichlorides sich infolge der leichten Oxydierbarkeit zu Tetrachlorid oxydiert hatte und daher als vierwertig im Ätherauszug gefunden wurde. Mit einem durchschnittlichen Fehler von 1—2, maximal bis 4,5%, war mithin die Trennung der beiden Wertigkeitsstufen gelungen.

Die aus den Titanchloriden und Kaliumrhodanid sich bildenden Verbindungen sind aller Wahrscheinlichkeit nach Titanrhodankomplexe.

Tabelle 11

Quantitative Trennung von drei- und vierwertigen Titanrhodaniden

Lösung Nr.	Wertigkeit des Titans	Ti-Gehalt in Ausgangs- lösungen g	Ti-Gehalt der Auszüge, analysiert	
			in Äther g Ti	in Wasser g Ti
1.	Ti ³	0,1216	0,117	0,003
	Ti ⁴	0,1252	0,010	0,128
		Gesamt-Ti	0,127	
2.	Ti ³	0,0691	0,0635	0,0006
	Ti ⁴	0,0205	0,0047	0,0208
		Gesamt-Ti	0,0682	

Hierfür spricht, daß die Titanrhodanverbindungen sich um so besser ausäthern ließen, je größer (8,6 bis 34 fach) die Überschüsse an Kaliumrhodanid waren. Es sind bisher auch weder für das dreiwertige noch das vierwertige Titan normale Rhodanide bekannt. STÄHLER¹⁾ hat für das dreiwertige Titan ein violettes Komplexsalz $\text{TiK}_3(\text{CSN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Dieses kann in den hier besprochenen Lösungen und Ätherauszügen durchaus vorliegen. Für das vierwertige Titan sind nur Titanylrhodanide bekannt. Aus Titandioxyd und Rhodanwasserstoffsäure haben ROSENHEIM und COHN²⁾ das Titanylrhodanid $\text{TiO}(\text{CSN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als braunrotes Kristallpulver erhalten und in Gegenwart von Kaliumrhodanid das Komplexsalz $\text{K}_2\text{TiO}(\text{CSN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als tiefrote rhombische Kristalle. Wahrscheinlich war diese Verbindung in den von uns beschriebenen braunroten Ätherauszügen enthalten. Wir haben versucht, durch konduktometrische Titration die Zusammensetzung der Rhodan Komplexe des dreiwertigen Titans zu bestimmen, indem wir Titantrichlorid-Lösung mit Kaliumrhodanid titrierten und umgekehrt. Aus den Knickpunkten der Leitfähigkeitskurven ließ sich jedoch keine eindeutige Zusammensetzung des Titanirhodan Komplexes ableiten, da sich je nach den Arbeitsbedingungen verschiedene Molverhältnisse $\text{Ti}^3:\text{SCN}' = 1:24$ oder $1:15$ oder auch in Übereinstimmung mit der Formel von STÄHLER $1:6$ ergaben.

Der merkwürdige Unterschied im Verhalten der drei- und vierwertigen Titanrhodanverbindungen beim Ausäthern läßt sich leicht auf Grund der verschiedenen Wertigkeiten des Titans erklären. Die Ionen

¹⁾ A. STÄHLER, vgl. ABEGG's Handbuch d. anorg. Chem. Bd. III, 2 (1909), S. 419.

²⁾ A. ROSENHEIM u. R. COHN, Z. anorg. allg. Chem. 28 (1901), 167.

des Titans können wegen ihrer hohen Ladung in wäßriger Lösung neben den vorhandenen OH' -Ionen bzw. den Rhodanionen nicht bestehen, ohne durch eine Anlagerung von OH' - oder CSN' -Ionen in gewissem Grade OH' -Verbindungen (Hydrolyse) oder Rhodankomplexe zu bilden. Die Bindung der OH' - und CSN' -Ionen verläuft wohl spezifisch verschieden. Ganz allgemein nimmt jedoch die Neigung zur Komplexbildung bzw. zur Hydrolyse mit steigender Ladung des Metallions zu. Ganz besonders gilt dies für die Hydrolyse, und es zeigt sich insbesondere, daß beim Übergang vom dreiwertigen zum vierwertigen Titan die Affinität zum Sauerstoffion stärker als zum Rhodanion ansteigt. Dies geht schon daraus hervor, daß die Rhodanide des vierwertigen Titans die Titanylgruppe TiO enthalten. Beim dreiwertigen Titan ist die Affinität zum CSN' -Ion verglichen mit der zum OH' stark genug, daß der ätherlösliche Titanirhodankomplex sowohl in saurer wie auch in neutraler Lösung sich bilden kann. Beim vierwertigen ist jedoch die Neigung zur Hydrolyse so groß geworden, daß die OH' -Ionen-Konzentration bedeutend erniedrigt werden muß, wenn an Stelle der Hydrolyse die Bildung eines Rhodankomplexes erfolgen soll. Daher kann beim vierwertigen Titan nur in saurer Reaktion die braunrote Farbe der Titanrhodanverbindung auftreten und das Titan ausgeäthert werden.

Zusammenfassung

1. Titanmetall und Titanmonoxyd haben wir in kochender 20%iger Salzsäure und in 40%iger Schwefelsäure unter Luftausschluß gelöst und die Wertigkeit des in Lösung gegangenen Titans durch Titration mit Ferrichlorid bestimmt.

2. Titanmetall löste sich in Salzsäure wie Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Lösungen des dreiwertigen Metalles. Zweiwertiges Titan trat nicht in Lösung auf. Infolge einer sekundären Oxydation bildeten sich im Verlaufe des Lösungsvorganges Anteile von vierwertigem Metall, besonders in Schwefelsäure bis zu 25%.

3. Zusätze von Titanetrachlorid oder Titandioxyd wurden bei der Auflösung von Titanmetall in Salzsäure fast völlig zu dreiwertigem Titan reduziert, insbesondere wurde das Titandioxyd vollständig gelöst.

4. Die Lösungen des Titantrichlorides oxydierten sich an der Luft langsam — z. B. bei 20° C innerhalb von 5 Tagen zu 15%. Die Oxydation ging ebenfalls, wenn auch langsamer, unter einer Wasserstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre vor sich — Oxydationswirkung des Wassers? —, 5—30% Schwefelsäure beschleunigten

die Oxydation und oxydierten bei 60° C das Titan innerhalb von 2 Tagen bis zu 90%.

5. Titanmonoxyd ergab mit Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung Lösungen des dreiwertigen Titans.

6. Titanmonoxyd löste sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu grünbraunen Lösungen, die in der Hauptsache das Titan als Trichlorid, bis zu 10—18% jedoch als Dichlorid enthielten.

7. Das Titandichlorid war in Lösung wenig beständig. An der Luft verschwand der Dichloridgehalt der Lösung bei 20° C innerhalb einiger Minuten, bei 0° C innerhalb einer Stunde. Bei -12° C oder bei Aufbewahren der Lösung unter Luftabschluß bei 0° C konnten nach 2½ Stunden bzw. nach 5 Stunden von etwa 14% Dichlorid noch 6% nachgewiesen werden.

8. Kaliumrhodanid wurde durch Titandichloridlösung reduziert.

Das dreiwertige Titan bildete mit Kaliumrhodanid in saurer wie neutraler Lösung ausätherbare tiefviolette Verbindungen.

Das vierwertige Titan bildete nur in saurer Lösung eine ätherlösliche, tief rotbraune Rhodanverbindung.

Die Verteilungskoeffizienten der Titanrhodanverbindungen auf Wasser und Äther haben wir bestimmt und Methoden eines empfindlichen qualitativen Nachweises und einer quantitativen Trennung von drei- und vierwertigem Titan aus gemeinsamen Lösungen ausgearbeitet.

Herrn Professor Dr. UBBELOHDE danken wir bestens für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit.

Berlin-Charlottenburg, Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1938.